

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**MIRYAN RAMOS DE GOUVÊA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS VISCOELÁSTICOS  
UTILIZANDO POLISSACARÍDEOS E ÍONS BORATO: APLICAÇÃO EM PASTAS  
DE CIMENTO *PORTLAND***

**CURITIBA**

**2008**  
**MIRYAN RAMOS DE GOUVÊA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SISTEMAS VISCOELÁSTICOS  
UTILIZANDO POLISSACARÍDEOS E ÍONS BORATO: APLICAÇÃO EM PASTAS  
DE CIMENTO *PORTLAND***

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química, área de conhecimento Físico-Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Rita Sierakowski

**CURITIBA  
2008**

**À Aurora, minha Mãe.  
Por todo o amor, por quem sou e  
por tudo que alcancei.**

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, pela vida, bênçãos e proteção.

À professora Dra. Maria Rita Sierakowski, pela orientação, apoio incondicional, incentivo, confiança, determinação e principalmente pela amizade.

Aos amigos e colegas da família BIOPOL, Cristiane Ribeiro, Clayton Fernandes de Souza, Fernando A. Ferraz, Francine Valenga, Íris Marvila de Oliveira, Karoline Farias Matos, Leandro Blachechen, Neoli Lucyszyn e Tatiane Akemi Jó, pela amizade, companheirismo, pelo apoio e colaboração na realização deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Química que tanto ouviram meus desabafos, principalmente você, Marcelino Câmara.

À Corn Products<sup>®</sup> do Brasil e a Cimentos Votorantin pelas doações das amostras de amido e cimento Portland Poty, respectivamente.

Ao LACTEC pelo acesso ao reômetro HAAKE RS 600, pelas análises dinâmico-mecânicas (DMA) e pelas análises do cimento endurecido.

Ao Departamento de Bioquímica, Grupo de Carboidratos/UFPR, pelas análises de RMN de <sup>13</sup>C e GPC-RI-LS.

A FINEP (CT-Petro), CNPq, Fundação Araucária e UFPR pelo suporte financeiro.

## RESUMO

Recentemente, vários materiais alternativos têm sido usados como complementos em pastas de cimento, com o objetivo de modificar e melhorar suas propriedades, particularmente, em relação à retenção de água. Entre os materiais aplicados e definidos como aditivos estão alguns polissacarídeos. Neste trabalho, após a caracterização de uma amostra de amido de mandioca (AM), modificado industrialmente por pré-gelatinização e de uma xiloglucana (XG) extraída de sementes de jatobá (*H. courbaril*) utilizando métodos químicos, físico-químicos, espectroscópicos e reológicos, sistemas mistos em meio aquoso, a pH 12, envolvendo a mistura de um ou dos dois polissacarídeos e íons borato (T) foram desenvolvidos. Na avaliação do comportamento por medidas da viscosidade em modo rotacional, os resultados desses sistemas mostraram uma boa interação entre AM/XG (20/5 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente); e que foi beneficiada pela presença de íons borato (7 g.L<sup>-1</sup>). Tal sinergia resultou em melhor pseudo-plasticidade em baixas taxas de cisalhamento e em plasticidade em valores de taxas acima de 100 s<sup>-1</sup>. As respostas obtidas na região viscoelástica linear para os sistemas AM/XG/T nas composições 20/5/7 ou 40/10/14 g.L<sup>-1</sup> foram, respectivamente, de solução viscoelástica e de gel elástico; porém os sistemas após tratamento por aquecimento/resfriamento apresentaram melhor caráter sólido. Esse desempenho pode ser explicado como resultado do processo de gelatinização total do amido que, após o resfriamento, poderia beneficiar a reorganização estrutural, promovendo uma melhor interação entre os polissacarídeos e os íons borato, cuja complexação foi melhor com a XG, como mostrado por espectroscopia de RMN (<sup>1</sup>B). Além disso, também foi observado que o sistema AM/XG/T, depois do processo de aquecimento/resfriamento sob uma tensão de cisalhamento, permitiu a formação de uma conformação helicoidal, semelhante à obtida com a amilose, uma vez que, em ensaios complementares, se avaliou que esse sistema formou complexo colorido com o lugol, enquanto que para o sem o cisalhamento isso não ocorreu. Portanto, as interações que resultaram em benefício das respostas viscoelásticas poderiam estar relacionadas com a concomitante mudança de conformação do AM, da XG e da melhor entrada de água entre as cadeias quando sob efeito da tensão de cisalhamento. O arranjo espacial adotado poderia auxiliar no fenômeno da reptação e na melhoria da qualidade do caráter sólido apresentado, no qual os íons borato estariam organizados em ambiente interno dessa tríplice hélice (amilose/amilopectina/xiloglucana). A adição de 0,1% (m/m) dos compósitos acima formulados em relação à pasta de cimento Portland tipo Poty (C) mostrou melhoria das propriedades em presença de aditivos comerciais, a saber: plastificante (P) e retardante (R). Assim, por medidas reológicas, se verificou que a aplicação de

polissacarídeos/borato nas pastas de cimento melhorou o nível de hidratação, especialmente para o sistema que continha a XG. E, para a qual, também se observou melhor resposta quanto à trabalhabilidade, plasticidade, maior tempo para o início da pega e menor histerese. As análises por DMA confirmaram as medidas reológicas sobre a previsão do início e fim da pega e do mais alto nível de hidratação do cimento para as pastas contendo o sistema de C/AM/XG/T/R/P, o qual refletiu também na menor variação de temperatura no final do processo de hidratação do cimento. As características de melhor flexibilidade foram observadas em materiais que continham o sistema AM/XG/T. Portanto, as respostas de comportamento com a adição do compósito híbrido ternário às pastas de cimento, em relação a uma referência padrão, mostraram características de um aditivo super-plastificante para pastas de cimentação.

Palavras-chave: Polissacarídeos, Amido, Xiloglucana, Cimento Portland tipo Poty, Reologia

## ABSTRACT

In recent years, various alternative materials as polysaccharides are been used in folders for cementing, to the modification and improvement of its properties, particularly with regard to water retention. In this work, firstly, were described the chemical and physical-chemistry characterization of one industrially gelatinized manioc starch sample (AM) and of one xyloglucan (XG) extracted from jatobá (*H. courbaril*) seeds. After this, were evaluated the behavior of AM and its blends with XG in the presence of borate ions (T) at pH 12, by rheology at rotational and dynamic measurements. The viscosity values showed a good interaction between polysaccharides (20/5 g.L<sup>-1</sup>, respectively, to AM and XG), which were highly modified by the presence of T (7 g.L<sup>-1</sup>) resulting in better pseudoplasticity (low shear rate) and plasticity (high shear rate). To systems AM/XG/T at 20/5/7 or 40/10/14 g.L<sup>-1</sup> the rheological properties were dependent of polysaccharides/T concentration. So, mixtures at 25/7 g.L<sup>-1</sup> performed a viscoelastic solution and at 50/14 g.L<sup>-1</sup> a elastic gel. After the temperature sweep analyses (heating and cooling) were observed a more solid character. This performance could be explained as a result of total gelatinization process of starch, that benefic the structural reorganization, better interaction between polysaccharides and the borate complex, which was better formed with the hydrocolloid, as observed by RMN (<sup>11</sup>B) analysis. Also, the performance of AM/XG/T system, after heating/cooling and on a shear stress, showed a helical conformation similar to that obtained with amylose standard, since that the hybrid composite was colored with tri iodine, not observed in the sample in absence of shear/temperature. So, the chains interactions are related with the conformational change of AM/XG and better water adsorption on temperature and shear processes, whose aid in the reptation phenomena and improve the solid character. The influence of addition of biopolymers and borate ions complexes (0.1% m/m) on the rheological and dynamic mechanical properties of cement (C) *Portland* paste in presence of commercial additives (plasticizer (P) and retardant (R)) was investigated. The results showed that the systems containing AM/XG/T composite presented better plasticity and consistency index, with consequently better water retention, that was indicated by the hysteresis curves. By the DMA analysis was found a high handle time in this case. The characteristics of better flexibility materials obtained from systems containing AM/XG/T allow a good homogenization and more work time in comparison with cement paste without hydrocolloid. The performance obtained showed that the hybrid composites could be characterized as a super plasticizer additive in cement paste.

Key words: Polysaccharides. Starch. Xyloglucan. Cement Portland Poty. Rheology.





## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1 -</b>	REPRESENTAÇÃO DAS CADEIAS DE (A) AMIOLOSE E (B) AMILOPECTINA .....	24
<b>FIGURA 2 -</b>	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO GRÂNULO DE AMIDO COM MOLÉCULAS DE AMILOPECTINA ORIENTADAS RADIALMENTE .....	24
<b>FIGURA 3 -</b>	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS CADEIAS DE AMIOLOSE E AMILOPECTINA NA ORGANIZAÇÃO DO GRÂNULO DE AMIDO GERANDO REGIÕES AMORFAS E CRISTALINAS..	25
<b>FIGURA 4 -</b>	REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA PARCIAL DA XILOGLUCANA DE SEMENTES .....	34
<b>FIGURA 5 -</b>	FOTOS DE <i>Hymenaea courbaril</i> L. (LEGUMINOSAE-CAESALPINIODEAE) (A) ÁRVORE FLORIDA; (B) DETALHE DE RAMO FLORIDO; (C) DETALHE DO FRUTO; (D) DETALHE DA SEMENTE .....	35
<b>FIGURA 6 -</b>	COMPLEXOS ENTRE BORATO E METIL $\alpha$ -D-GALACTOPIRANOSÍDEO FORMADOS POR ANÉIS DE 5 (A) E 6 (B) MEMBROS .....	37
<b>FIGURA 7 -</b>	(A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA PARCIAL DA XILOGLUCANA DE SEMENTES; (B) ESPECTRO DA REGIÃO ANOMÉRICA DA XILOGLUCANA DE SEMENTES DE JATOBÁ ( <i>H. courbaril</i> L) COLHIDAS EM NATAL – RN POR RMN DE $^1\text{H}$ , A 30°C EM $\text{D}_2\text{O}$ .....	66
<b>FIGURA 8 -</b>	PERFIL DE ELUIÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE GEL PERMEACÃO (GPC) DA AMOSTRA DE XILOGLUCANA (XG) (A) PERFIL PELO DETECTOR ÍNDICE DE REFRAÇÃO (RI) E (B) POR ESPALHAMENTO DE LUZ (LS)	68
<b>FIGURA 9 -</b>	PERFIL DE INTENSIDADE DE ESPALHAMENTO DE LUZ EM MODO DINÂMICO PARA A DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E DO TAMANHO DOS POLISSACARÍDEOS PRESENTES NA AMOSTRA DE AMIDO SOLUBILIZADA EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,3 mol.L $^{-1}$ .....	70
<b>FIGURA 10 -</b>	VISCOSIDADE REDUZIDA <i>VERSUS</i> CONCENTRAÇÃO, PARA A DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA DA XILOGLUCANA (XG) EM SOLUÇÃO DE NaNO $_2$ 0,1 mol.L $^{-1}$ .....	70
<b>FIGURA 11 -</b>	VISCOSIDADE REDUZIDA <i>VERSUS</i> CONCENTRAÇÃO, PARA A DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA DO AMIDO (AM) EM SOLUÇÃO DE KOH 0,15 mol.L $^{-1}$ .....	72

<b>FIGURA 12 -</b>	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA ( $C^*$ ) DA AMOSTRA DE XILOGLUCANA (XG) EM SOLUÇÃO DE $\text{NaNO}_2$ 0,1 mol.L <sup>-1</sup> .....	73
<b>FIGURA 13 -</b>	DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA ( $C^*$ ) DA AMOSTRA DE AMIDO (AM) EM SOLUÇÃO DE KOH 0,15 mol.L <sup>-1</sup> .....	73
<b>FIGURA 14 -</b>	CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA DE AMIDO (AM) .....	74
<b>FIGURA 15 -</b>	ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE AMIDO (AM) E DE PADRÕES DE AMIOSE 80 (AE) E AMILOPECTINA (AA) .....	75
<b>FIGURA 16 -</b>	(A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA PARCIAL DA XILOGLUCANA DE SEMENTES; (B) ESPETRO DE RMN <sup>13</sup> C DE SEMENTES DE JATOBÁ ( <i>H. courbaril</i> ), COLHIDAS EM NATAL – RN EM D <sub>2</sub> O, A 30°C .....	77
<b>FIGURA 17 -</b>	ESPECTRO DE RMN <sup>13</sup> C DO AMIDO (AM) A 50 g.L <sup>-1</sup> (D <sub>2</sub> O, pH12, 23°C) .....	78
<b>FIGURA 18 -</b>	ESPECTROS DE RMN <sup>13</sup> C DOS SISTEMAS COM BORATO: 25AM/7T, 25AM/5XG/7T E 25AM/5XG/0,1T (D <sub>2</sub> O, pH 12, A 23°C) .....	79
<b>FIGURA 19 -</b>	ESPECTRO RMN <sup>11</sup> B DO SISTEMA AM/T E DO PADRÃO DE BORATO, EM D <sub>2</sub> O, pH12, A DIFERENTES TEMPERATURAS .....	81
<b>FIGURA 20 -</b>	ESPECTRO RMN <sup>11</sup> B DO PADRÃO DE BORATO E DO SISTEMA 5XG/7T, EM D <sub>2</sub> O, pH 12, A DIFERENTES TEMPERATURAS .....	82
<b>FIGURA 21 -</b>	ESPECTRO RMN <sup>11</sup> B DO PADRÃO DE BORATO E DO SISTEMA 20AM/5XG/7T, EM D <sub>2</sub> O, pH 12, A DIFERENTES TEMPERATURAS .....	83
<b>FIGURA 22 -</b>	CURVAS DE VISCOSIDADE DOS SISTEMAS A 25 g.L <sup>-1</sup> DE AMIDO/BORATO (25AM/7T), XILOGLUCANA/BORATO (5XG/7T) E AMIDO/XILOGLUCANA/BORATO (20AM/5XG/7T), pH 12, A 25°C .....	85
<b>FIGURA 23 -</b>	VARREDURA DE FREQUÊNCIA <i>VERSUS</i> MÓDULOS (G') - ●; (G'') - ○ PARA O SISTEMA 25AM/7T E (G') - ■; (G'') - □ DO SISTEMA 20AM/5XG/7T, pH 12, A 25°C .....	88
<b>FIGURA 24 -</b>	VARREDURA DA TEMPERATURA <i>VERSUS</i> MÓDULOS (G') - ●; (G'') - ○ DO SISTEMA 25AM/7T E (G') - ■; (G'') - □ DO SISTEMA 20AM/5XG/7T, pH 12 .....	90
<b>FIGURA 25 -</b>	VARREDURA DE FREQUÊNCIA <i>VERSUS</i> MÓDULOS (G') - ●, (G'') - ○ DO SISTEMA 50AM/14T E (G') - ■; (G'') - □ DO SISTEMA 40AM/10XG/14T , pH 12, A 25°C .....	91

<b>FIGURA 26 -</b>	VARREDURA DE FREQUÊNCIA <i>VERSUS</i> VALORES DE $\eta^*$ ◆ (50AM/14T) E ★ (40AM/10XG/14T) E $\text{TAN } \delta$ - × (50AM/14T) E ◇ 40AM/10XG/14T, pH 12, A 25°C ..... 92
<b>FIGURA 27 -</b>	VARREDURA DA TEMPERATURA <i>VERSUS</i> MÓDULOS (G') - ▲, (G'') - △ DE 50AM/14T E (G') - ●, (G'') - ○ DE 40AM/10XG/14T (A); E <i>VERSUS</i> $\text{TAN } \delta$ - × DE 50AM/14T E - ◆ DE 40AM/10XG/14T (B), pH12 ..... 93
<b>FIGURA 28 -</b>	ÁREA DE HISTERESE PARA A PASTA DE C/AM/XG/T/P/R 97

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1 -</b>	ESPECIFICAÇÕES DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE MURAPLAST FK49B .....	52
<b>TABELA 2 -</b>	PARÂMETROS DOS COMPONENTES USADOS NO DESENVOLVIMENTO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY .....	61
<b>TABELA 3 -</b>	COMPOSIÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY .....	62
<b>TABELA 4 -</b>	VALORES DE AÇÚCAR TOTAL, PROTEÍNAS E COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA DO AMIDO (AM) E DA XILOGLUCANA (XG) .....	65
<b>TABELA 5 -</b>	PARÂMETROS REOLÓGICOS DOS SISTEMAS 25AM, 25AM/7T, 25AM/5XG/7T, E 5XG, pH 12, AVALIADOS PELA EQUAÇÃO DA LEI DAS POTÊNCIAS, BINGHAN E HERSCHEL-BUCKLEY .....	86
<b>TABELA 6 -</b>	VALORES DE VISCOSIDADE DINÂMICA COMPLEXA ( $\eta^*$ ) EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PROCESSOS PARA OS SISTEMAS AM/T E AM/XG/T, pH 12 .....	94
<b>TABELA 7 -</b>	PARÂMETROS REOLÓGICOS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY AVALIADOS PELO MODELO DA LEI DAS POTÊNCIAS .....	97
<b>TABELA 8 -</b>	PARÂMETROS REOLÓGICOS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY AVALIADOS PELO MODELO DE BINGHAN .....	98
<b>TABELA 9 -</b>	RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DMA, A 25°C, DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY COM OU SEM A ADIÇÃO DOS SISTEMAS AM/T OU AM/XG/T, RETARDANTE (R) E PLASTIFICANTE (P), PELOS VALORES DOS MÓDULOS DE ELASTICIDADE E DO TEMPO DE CURA .....	100
<b>TABELA 10 -</b>	RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES .....	101
<b>TABELA 11 -</b>	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO .....	102

## LISTA DE EQUAÇÕES

<b>EQUAÇÃO 1 -</b>	<b>EQUAÇÃO DE HUGGINS .....</b>	<b>56</b>
<b>EQUAÇÃO 2 -</b>	<b>EQUAÇÃO DE HERSCHEL-BULKEY .....</b>	<b>59</b>
<b>EQUAÇÃO 3 -</b>	<b>EQUAÇÃO LEI DAS POTÊNCIAS .....</b>	<b>60</b>
<b>EQUAÇÃO 4 -</b>	<b>EQUAÇÃO DE BINGHAN .....</b>	<b>60</b>
<b>EQUAÇÃO 5 -</b>	<b>ÍNDICE DE INTERAÇÃO (<math>I_1</math>) .....</b>	<b>87</b>
<b>EQUAÇÃO 6 -</b>	<b>ÍNDICE DE INTERAÇÃO (<math>I_2</math>) .....</b>	<b>87</b>

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

$\tau$  - tensão de cisalhamento  
 $\eta^*$  - viscosidade dinâmica complexa  
 $\tau_0$  - tensão de escoamento  
 $\eta_p$  - viscosidade plástica de Bingham  
 $\eta_{red}$  - viscosidade reduzida  
 $\eta_{sp}$  - viscosidade específica  
 $[\eta]$  - viscosidade intrínseca  
 $\dot{\gamma}$  - taxa de cisalhamento  
AA – amilopectina  
AE – amilose  
AM – amido  
20AM – 20 g.L<sup>-1</sup> de amido  
25AM – 25 g.L<sup>-1</sup> de amido  
50AM – 50 g.L<sup>-1</sup> de amido  
40AM – 40 g.L<sup>-1</sup> de amido  
B – branco ou controle  
C – cimento  
C\* - concentração crítica  
CG – cromatografia de fase gasosa  
CH<sub>4</sub> - metano  
CO – monóxido de carbono  
CP60/2°Ti – sensor cone-placa 60 mm, ângulo 2°, de titânio  
CPs – corpos de prova  
D<sub>2</sub>O – óxido de deutério (água deuterada)  
DG43 Ti – sensor cilíndrico 43 mm, de titânio  
DLS – espalhamento de luz dinâmico  
DMA – análise dinâmico mecânica  
dn/dc – constante utilizada no cálculo da massa molecular  
E' – módulo de elasticidade  
G' – módulo de estocagem ou elástico  
G'' – módulo de perda ou viscoso  
Gal – unidade de galactose  
Galp – unidade de galactose na forma piranosídica  
Glc – unidade de glucose  
Glc<sub>p</sub> – unidade de glucose na forma piranosídica  
GPC – cromatografia por permeação em gel  
HPG – hidroxipropilgaur  
K – coeficiente de consistência  
K<sub>h</sub> – constante de Huggins  
LS – espalhamento de luz  
m/v – massa por volume  
MALLS – detector de espalhamento de luz multiângulos  
MPa – mega Pascal  
M<sub>w</sub> – massa molar ponderal média  
n – índice de comportamento de fluxo do líquido

P – plastificante  
P.A. – para análise  
Pa – Pascal  
PP20 – sensor placa-placa 20 mm  
PP35 – sensor placa-placa 35 mm  
PVA – políacrilovinílico  
R – retardante  
 $R^2$  – coeficiente de correlação  
 $R_h$  – raio hidrodinâmico  
RI - índice de refração  
RMN  $^{11}\text{B}$  – ressonância magnética nuclear de boro 11  
RMN  $^{13}\text{C}$  – ressonância magnética nuclear de carbono 13  
RMN  $^1\text{H}$  – ressonância magnética nuclear de hidrogênio 1  
T – tetraborato de sódio  
7T – 7 g.L $^{-1}$  de tetraborato de sódio  
14T – 14 g.L $^{-1}$  de tetraborato de sódio  
0,1T – 0,1 g.L $^{-1}$  de tetraborato de sódio  
Tan  $\delta$  - coeficiente de molhabilidade ou fator de perda ( $G''/G'$ )  
TFA – ácido trifluoracético  
v/v – volume por volume  
 $V_h$  – volume hidrodinâmico  
XG – xiloglucana  
5XG – 5 g.L $^{-1}$  de xiloglucana  
10XG – 10 g.L $^{-1}$  de xiloglucana  
XXLG – Oligossacarídeo de uma xiloglucana (onde X corresponde a unidade de xilose diretamente ligada a glucose, L a unidade de galactose ligada a xilose, e G a unidade livre de glucose de um tetrâmero da cadeia principal do oligossacarídeo XylXylGalGlc)  
Xyl – unidade de xilose  
Xylp – unidade de xilose na forma piranosídica

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>20</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
2.1 OBJETIVOS ESPECIFICOS .....	21
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>22</b>
3.1 AMIDO.....	22
3.1.1 Amidos modificados .....	28
3.1.2 Gelatinização, retrogradação e sinerese do amido .....	29
3.2 HIDROCOLÓIDES: XILOGLUCANA .....	32
3.3 COMPLEXOS DE POLISSACARÍDEOS COM BORATO .....	37
3.4 CIMENTO PORTLAND .....	40
3.4.1 Matérias primas do cimento Portland .....	41
3.4.2 Adições ao cimento Portland .....	42
3.4.3 Normas técnicas e controle de qualidade do cimento Portland .....	44
3.4.4 Principais tipos de cimento Portland .....	45
3.4.5 Cimento para poços petrolíferos (cimento Portland Poty – CPP) .....	45
3.4.6 Trabalhabilidade do cimento .....	47
3.4.7 Cura do cimento .....	47
3.4.8 Agentes dispersantes em pastas de cimento Portland .....	48
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
4.1 ORIGEM E/OU OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE POLISSACARÍDEOS..	51
4.2 ORIGEM DO CIMENTO, ADITIVOS, REAGENTES E OUTROS MATERIAIS DE CONSUMO .....	51
4.3 PROTOCOLOS DE PREPARO DE SOLUÇÕES E/OU PASTAS CONTENDO AMIDO, BORATO E/OU XILOGLUCANA .....	52
4.4 ANÁLISES PARA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DOS POLISSACARÍDEOS OU DOS MATERIAIS .....	53
4.4.1 Determinação do açúcar total e proteínas .....	53
4.4.2 Determinação da composição monossacarídica .....	54
4.4.3 Determinação da homogeneidade e da massa molar .....	54



4.4.3.1 Refratometria da xiloglucana .....	54
4.4.3.2 Análise da xiloglucana (XG) por cromatografia de permeação em gel (GPC) acoplada aos detectores de índice de refração (RI) e de espalhamento de luz (LS) .....	55
4.4.3.3 Determinação da homogeneidade e raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) da amostra de amido (AM) por espalhamento de luz dinâmico (DLS) .....	55
4.4.4 Determinação do teor de amilose no amido (AM) .....	56
4.4.5 Determinação do volume hidrodinâmico ( $V_h$ ) das amostras de polissacarídeos .....	56
4.4.6 Determinação da concentração crítica das amostras de polissacarídeos..	57
4.4.7 Determinação do teor de água adsorvida no amido (AM) e na xiloglucana (XG) .....	57
4.4.8 Determinação do grau de hidratação do amido (AM) .....	57
4.4.9 Caracterização do amido (AM) por difração de raios-X .....	58
4.4.10 Caracterização do amido (AM), da xiloglucana (XG) e dos complexos com íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por espectroscopia de ressonância nuclear magnética (RMN) .....	58
4.4.11 Caracterização do comportamento reológico do amido (AM), da xiloglucana (XG) e da mistura amido-xiloglucana (AM/XG) em presença de íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por medidas em sistema rotacional e oscilatório .....	59
4.5 PROTOCOLO DE DESENVOLVIMENTO DAS PASTAS COM CIMENTO PORTLAND TIPO POTY CONTENDO OU NÃO OS ADITIVOS (PLASTIFICANTE E RETARDANTE) .....	61
4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS COM CIMENTO PORTLAND TIPO POTY CONTENDO OU NÃO OS ADITIVOS .....	62
4.6.1 Através de medidas reológicas .....	62
4.6.2 Análises mecânico-dinâmicas (DMA) .....	63
4.7 ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO ENDURECIDA .....	64
4.7.1 Moldagem dos corpos de provas .....	64
4.7.2 Resistência à tração na flexão .....	64
4.7.3 Resistência à compressão axial simples .....	64
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>

5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA .....	65
5.1.1 Composição química das amostras de polissacarídeos .....	65
5.1.2 Determinação da homogeneidade da xiloglucana (XG) por cromatografia por gel permeação (GPC) acoplada aos detectores de índice de refração (RI) e de difusão de luz (LS); e do amido através de medida de difusão de luz em sistema dinâmico (DLS) .....	68
5.1.3 Determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ e da concentração crítica ( $C^*$ ) da xiloglucana (XG) e do amido (AM) .....	70
5.1.4 Determinação do teor de água adsorvida/absorvida das amostras de polissacarídeos (AM, XG) e da hidratação do amido (AM) .....	74
5.1.5 Caracterização do amido (AM) por difração de raios-X .....	75
5.1.6 Caracterização do amido (AM), da xiloglucana (XG) e dos complexos com íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por espectroscopia de ressonância nuclear magnética (RMN) .....	76
5.1.7 Caracterização do comportamento reológico do amido (AM), da xiloglucana (XG) e da mistura amido-xiloglucana (AM/XG) em presença de íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por medidas em sistema rotacional .....	84
5.1.8 Caracterização do comportamento viscoelástico do amido (AM), da xiloglucana (XG) e da mistura amido-xiloglucana (AM/XG) em presença de íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por medidas em sistema oscilatório .....	88
5.2 CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY COM SUPERPLASTIFICANTE (P) ADICIONADAS OU NÃO DE AMIDO (AM) E DE MISTURAS DE AMIDO-XILOGLUCANA (AM/XG) EM PRESENÇA DE ÍONS BORATO (T) EM SOLUÇÃO AQUOSA A pH 12, COM OU SEM RETARDANTE (R), ATRAVÉS DE MEDIDAS REOLÓGICAS EM SISTEMA ROTACIONAL .....	96
5.2.1 Efeito da adição de biopolímero(s)-borato nas pastas de cimento (Portland tipo Poty) por análises dinâmico-mecânicas (DMA) .....	99
5.2.2 Ensaios na pasta de cimento endurecida .....	101
5.2.2.1 Resistência à compressão.....	101
5.2.2.2 Resistência à tração na flexão.....	102

<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>103</b>
---------------------------	------------

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os polímeros naturais, também chamados biopolímeros, dentre os quais os polissacarídeos, têm sido utilizados, por exemplo, para controlar a reologia de fases aquosas, o que está relacionado com a deformação e o fluxo de matéria, envolvendo elasticidade, viscosidade e plasticidade. Todos os polissacarídeos vegetais, à exceção do amido, que exibem essas propriedades e são usados comercialmente, são chamados genericamente de gomas ou hidrocolóides.

Pela sua dimensão, clima, diversidade e natureza predominantemente agrícola, o Brasil apresenta um imenso potencial a ser explorado na área de polímeros naturais, onde os estudos com os biopolímeros nacionais podem permitir a utilização racional e a ampliação das áreas de aplicação com a introdução de novos produtos de origem natural e a sua valorização. Assim, por exemplo, no desenvolvimento e aplicação para melhorar a flexibilidade, resistência e durabilidade de pastas curadas (secas) nas atividades de cimentação de poços de petróleo, onde a tecnologia envolvida nesses processos, na grande maioria, é de domínio estrangeiro, o que gera uma dependência “dessas” empresas. Portanto, existe uma necessidade de desenvolvimento de produtos e serviços nacionais que ofereçam a possibilidade de substituir os normalmente importados.

Os polímeros que podem atribuir flexibilidade às pastas podem ser de origem sintética (produzidos a partir do petróleo, uma fonte finita, e cuja possível escassez está alarmando todos os continentes), ou natural (materiais renováveis, originários de fontes inesgotáveis, como os biopolímeros).

Neste projeto, dois polissacarídeos, um amido modificado produzido industrialmente e a mistura desse com uma xiloglucana em presença de íons borato, foram aplicados para o desenvolvimento e caracterização reológica de sistemas viscoelásticos, os quais, posteriormente, em análises comparativas com uma amostra controle, foram utilizados como aditivos em pastas de cimento Portland tipo Poty (CPP).

## 2 OBJETIVOS

A partir da fécula de mandioca modificada industrialmente e da adição de íons borato, na presença ou não de xiloglucana, desenvolver e caracterizar, soluções ou géis, com melhor viscoelasticidade, com o objetivo de aplicá-las como aditivos em pastas de cimento Portland tipo Poty (CPP).

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Determinar os parâmetros de homogeneidade das amostras de amido modificado e de xiloglucana por cromatografia de gel permeação, índice de refração e difusão de luz;

Determinar a composição em carboidratos, a viscosidade intrínseca, a concentração crítica e a massa molar ponderal média dos polissacarídeos;

Determinar a umidade do amido e da xiloglucana por análise térmica;

Caracterizar o amido por difração de raios-X;

Obter, em pH 12, as pastas contendo amido, em sistemas modificados, com a presença de xiloglucana e/ou íons borato e caracterizá-las por reologia rotacional ou oscilatória;

Caracterizar, por espectroscopia de RMN ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{11}\text{B}$ ), os sistemas contendo o amido modificado com a presença de xiloglucana e/ou íons borato;

Caracterizar, por reologia, análise dinâmica mecânica e ensaios de tração/compressão, o comportamento de pastas de cimento Portland tipo Poty (CPP) formuladas pela adição de amido-íons borato em presença ou não de xiloglucana.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 AMIDO

Depois da celulose, o amido é o carboidrato produzido em maior quantidade pelas plantas, onde, predominantemente, exerce a função de reserva. Também é responsável por 70 a 80% das calorias consumidas por humanos em todo o mundo (GUILBOT; MERCIER, 1985; ZOBEL; STEPHEN, 1995; WHISTLER; BeMILLER, 1997).

Os cereais (milho – *Zea mays* L., arroz – *Oryza sativa* L. e trigo – *Triticum vulgare* Vill.), os tubérculos (batata – *Solanum tuberosum* L., batata doce – *Ipomoea batatas* L.) e as raízes (mandioca – *Manihot utilissima* Pohl. e cará – *Dioscorea alata* L., (esta introduzida recentemente no mercado paranaense como uma nova fonte) são vegetais ricos em amido. Trata-se de um polímero natural, abundante, de custo relativamente baixo (cerca de U\$ 0,25 por Kg), que tem recebido a “atenção especial”, não só do Brasil, mas de toda a comunidade científica (ZOBEL; STEPHEN, 1995).

Comercialmente os amidos podem ser obtidos de sementes, em particular de milho comum (*Z. mays* L.), de milho com alto teor de amilopectina (“waxy”) e de milho com altos teores de amilose; de trigo (*T. vulgare* Vill.) e de vários genótipos de arroz (*O. sativa* L.). Obtidos também de tubérculos e raízes, em particular de batata (*S. tuberosum* L.), batata doce (*I. batatas* L.) e mandioca (*M. utilissima* Pohl.) (WHISTLER; BeMILLER, 1997).

Outra fonte como cará (*D. alata* L.) possui baixa aplicação industrial até o presente momento; e publicações científicas relacionadas a este amido são incipientes quando comparadas ao de milho (*Z. mays* L.), cuja produção mundial é próxima a 20.000 t/ano e tem aumentado rapidamente (ZOBEL; STEPHEN, 1995), sendo que nos Estados Unidos 95% do amido consumido provêm da soma das diferentes variedades de milho (*Z. mays* L.) (WURZBURG, 1986).

Segundo o Decreto nº 12.486 (BRASIL, 1978), a classificação para produtos amiláceos no Brasil, se dá em amidos ou féculas. Amido é o produto extraído das

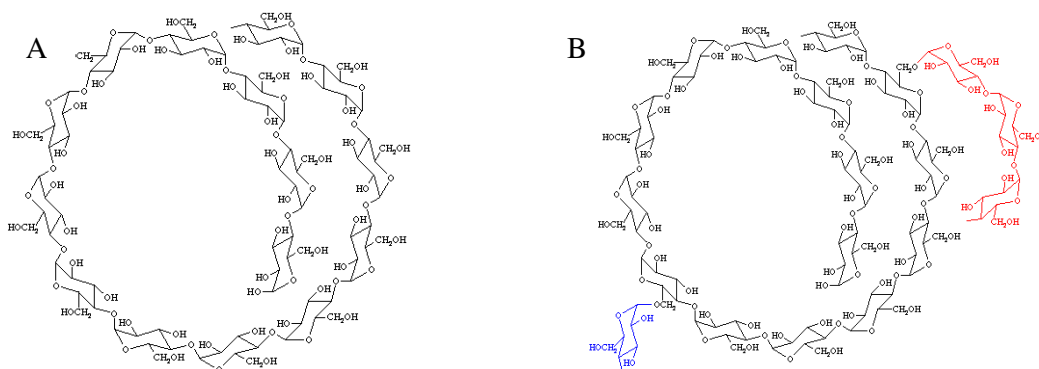
partes aéreas, comestíveis, dos vegetais (sementes, frutos). Fécula é o produto extraído das partes subterrâneas, comestíveis, dos vegetais (tubérculos, raízes e rizomas). O produto deverá ser designado de amido ou fécula seguido do nome do vegetal de origem, tais como amido de milho e fécula de batata, esses amidos ou féculas são chamados de amidos naturais ou nativos (CEREDA; VILPOUX, 2004).

Algumas das mais recentes aplicações industriais do amido incluem: substituto de gordura em alimentos com baixas calorias, uso em materiais biodegradáveis, filmes e materiais termoplásticos que possuem resistência e propriedades mecânicas diferentes daqueles obtidos por síntese química (BELLO-PEREZ; MONTEALVO; ACEVEDO, 2006).

As características físicas do amido estão relacionadas com a proporção entre o teor de amilose e amilopectina, sendo essa dependente da origem do amido, além de fatores como pH, e teores de proteína, gorduras e sais presentes (ZOBEL; STEPHEN, 1995; BULÉON *et al.*, 1998).

Na maioria dos tipos de amido de endospermas de cereais, a proporção de massa relativa está entre 72 e 82% para a amilopectina e 18 a 33% para a amilose. Entretanto, alguns genótipos de milho (*Z. mays* L.) mutante contêm mais que 70% de amilose, enquanto outros genótipos, chamados “waxy” ou amido com alto teor de amilopectina apresentam menos que 1% de amilose (ZOBEL; STEPHEN, 1995; BULÉON *et al.*, 1998).

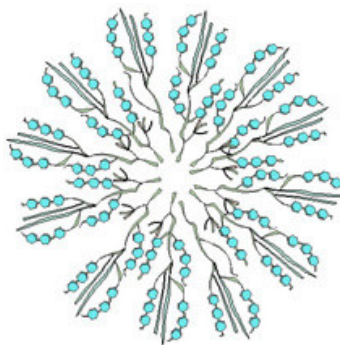
Quimicamente, o amido é um homopolímero constituído de unidades de glucose, as quais são unidas por ligações  $\alpha$ -glicosídicas. A amilose, um de seus constituintes, é essencialmente linear e apresenta ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$ , e baixo teor de ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  (0,3 a 0,5% do total de ligações) (GUILBOT; MERCIER, 1985; WHISTLER e BeMILLER, 1997). Na forma cristalina, a molécula da amilose tem uma conformação helicoidal, devido à conformação das unidades de glucose e a um interior hidrofóbico (ABERLE *et al.*, 1994; ACQUARONE; RAO, 2003; CORDENUNSI, 2006) (FIGURA 1A). E o outro constituinte, a amilopectina, é um polímero formado por cadeias curtas de amilose ligadas entre si, de modo a formar uma estrutura ramificada, na qual a ligação entre estas cadeias curtas de amilose é feita por ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  (FIGURA 1B) (SCHOCH, 1945; ABERLE *et al.*, 1994; WHISTLER; BeMILLER, 1997; BULÉON, *et al.*, 1998; ACQUARONE; RAO, 2003).



**FIGURA 1** - REPRESENTAÇÃO DAS CADEIAS DE (A) AMIOLOSE E (B) AMIOPECTINA  
 FONTE: DISPONÍVEL EM [HTTP://WWW.USM.MAINE.EDU/~NEWTON/CHY251\\_253/LECTURES/BIOPOLYMERSII/BIOPOLYMERSII.HTML](http://www.usm.maine.edu/~newton/CHY251_253/LECTURES/BIOPOLYMERSII/BIOPOLYMERSII.HTML). ACESSADO EM JULHO DE 2008

Em amidos nativos, as moléculas de amilose, amilopectina e uma limitada quantidade de água estão organizadas em micelas, em uma estrutura microscópica estável e morfologicamente esclarecida, chamada grânulo. A fusão ou rompimento de tal estrutura é um pré-requisito para a utilização de seus polímeros (ZOBEL; STEPHEN, 1995).

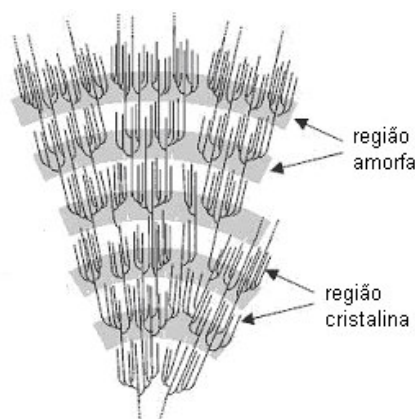
No amido não modificado, as moléculas de amilopectina são orientadas radialmente dentro do grânulo de amido e, à medida que o raio do grânulo de amido aumenta, aumentam o número de ramificações necessárias para preencher os espaços vazios dentro do grânulo, com a conseqüente formação de regiões concêntricas alternadamente amorfas e cristalinas (FIGURA 2 e 3) (BERTOFT, 2004).



**FIGURA 2** – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO GRÂNULO DE AMIDO COM MOLÉCULAS DE AMIOPECTINA ORIENTADAS RADIALMENTE  
 FONTE: DISPONÍVEL EM [WWW.HERBARIO.COM.BR/.../AULAS/INTAMID.HTM](http://www.herbario.com.br/.../AULAS/INTAMID.HTM) ACESSADO EM JULHO DE 2008



Embora a amilopectina seja praticamente a única fonte da cristalinidade do amido, verifica-se a existência de pontos de ramificação que são expulsos das cristalinidades dentro das zonas amorfas, as quais se constituem principalmente de amilose e água (PEREIRA, 2004).



**FIGURA 3** - REPRESENTAÇÃO DAS CADEIAS DE AMIOLOSE E AMILOPECTINA NA ORGANIZAÇÃO DO GRÂNULO DE AMIDO GERANDO REGIÕES AMORFAS E CRISTALINAS  
 FONTE: CHAPLIN, M. POLYSACCHARIDE HYDRATATION. DISPONÍVEL EM : [HTTP://WWW.LSBU.AC.UK/WATER/HYSTA.HTML](http://www.lsbu.ac.uk/water/hysta.html). ACESSADO EM 28/05/2007

As ramificações consistem em um grande número de cadeias laterais lineares curtas, arranjadas em dupla hélice formando cachos (“clusters”) em estruturas extremamente compactas, resultando em regiões cristalinas conhecidas por sua resistência à hidrólise tanto ácida como enzimática (lamela cristalina). Essas regiões se alternam com regiões amorfas, mais susceptíveis a hidrólise ácida, pouco ramificadas e menos compactas (lamela amorfa) (CORDENUNSI, 2006). Dessa forma, a amilopectina pode pertencer às camadas cristalinas e aos pontos de ramificação, constituindo-se de mecanismos de união entre as camadas concêntricas (CAMERON; DONALD, 1993; MORRISON *et al.*, 1994; HOOVER; MANUEL, 1996; CONDE-PETIT *et al.*, 1998; BROUILLET-FOURMAM; CARROT; MIGNARD, 2003).

Estudos mais recentes mostraram que existem evidências de que a largura das duas lamelas juntas seria de 9 a 10 nm, com padrão universal em que lamelas de amidos de diferentes fontes teriam o mesmo tamanho. Unidades repetitivas

dessas duas regiões formariam os “*blocklets*”, ou seja, unidades cristalinas que, embebidas em material amorfo, formariam os grânulos de amido (CORDENUNSI, 2006).

Segundo Gallant *et al.* (1997), os “*blocklets*” teriam formatos (redondos ou alongados) e tamanhos variados (20 a 500 nm) de acordo com a origem vegetal do amido e também com a sua localização dentro do grânulo. Os “*blocklets*” que se localizam nas lamelas semicristalinas teriam diâmetros menores que nas lamelas cristalinas. Os “*blocklets*” embebidos em material amorfo, por sua vez, formariam os anéis (“*shell*”) de crescimento cristalinos (“*hard*”) e semicristalinos (“*soft*”), com tamanho variando de 120 a 500 nm.

As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido na água. O poder de inchamento do grânulo de amido é essencialmente uma propriedade da amilopectina. A amilose age somente como um diluente, enquanto os lipídios inibem o inchamento do grão por meio da sua ligação com esta (ZOBEL, 1998; TESTER; MORRISON, 1990; BLANSHARD, 1987; BILIADERIS, 1992).

Segundo Biliaderis (1992), a fase gel ou amorfa é a região menos densa e mais suscetível ao ataque enzimático e ainda absorve mais água em temperaturas abaixo da temperatura de gelatinização. Não existe uma demarcação específica entre as regiões cristalinas e amorfas.

Os amidos apresentam modelos de difração de raios-X característicos que se dão pelas cadeias curtas da amilopectina. Existem três padrões de difração para os amidos: “A”, “B” e “C”. Os amidos de cereais, em geral, possuem um padrão de cristalinidade do tipo “A” (látice monocíclico), ou seja, as moléculas de amilopectina são densamente empacotadas e resultam em alta cristalinidade (CORDENUNSI, 2006).

Os amidos de batata, de tubérculos em geral e também de banana possuem cristalinidade do tipo “B” (látice hexagonal) e são conhecidos como sendo ricos em amilose. Os amidos com cristalinidade padrão tipo “B” têm formatos e tamanhos similares e são resistentes à hidrólise, tanto enzimática quanto ácida. Há também o tipo “C” que são uma combinação dos tipos “A” e “B”, encontrados em ervilhas e

feijão (GIDLEY; BULPIN, 1987; MCPHERSON; JANE, 1999; TANG; MITSUNAGA; KAWAMURA, 2006).

Outro padrão de cristalinidade associado à fração de amilose, é o tipo “V”, que não é rotineiramente encontrado em amidos comuns, sendo detectado juntamente com estruturas “A”, “B” e “C” em amidos de milho mutantes contendo 40% ou mais do conteúdo em amilose. É uma hélice à esquerda, com 6 unidades de glucose por passo de hélice. Maior cristalinidade é encontrada para amidos com padrão de cristalinidade “A” e “B” que para outros amidos (ZOBEL e STEPHEN, 1995).

Os amidos nativos e modificados apresentam uma ampla gama de aplicações industriais, incluindo ação de adesão, formação de filmes, geleificante, retentor de umidade, estabilizante, texturizante e propriedades espessantes em geral (WHISTLER; BeMILLER, 1997; BELLO-PÉREZ *et al.*, 1998).

A presença de amilose em amidos está relacionada à viscosidade da pasta formada. Assim, amidos de altos teores de amilose formam géis relativamente rígidos e elásticos, e os com baixos teores de amilose formam géis fracos e não elásticos (ZOBEL; STEPHEN, 1995; CHEETHAM; TAO, 1998). Sob aquecimento em solução aquosa, os grânulos intumescem chegando a romper em temperaturas próximas à temperatura de ebulição da água, formando um gel. Após resfriamento, as moléculas de amilose sofrem um processo lento de re-organização conhecido por retrogradação ou recristalização. A retrogradação afeta as propriedades estruturais, mecânicas e organolépticas de produtos à base de amido, resultando na precipitação, mudanças na consistência e na opacidade dos produtos.

A sinerese, perda de água no resfriamento e estocagem, constitui outro problema das pastas formuladas à base de amido unicamente. Assim, amidos modificados e os sistemas de amido-hidrocolóides estão sendo freqüentemente utilizados para alterar e controlar textura de alguns produtos e para controlar a cinética da formação de géis de amido nativo (KULICKE *et al.*, 1996).

### 3.1.1 Amidos modificados

Nos polissacarídeos, as propriedades químicas, entre elas a estrutura, e físicas, entre elas a capacidade de adsorção, podem ser alteradas por meio de modificações químicas e físicas, conferindo-lhes novas aplicações (CEREDA *et al.*, 2003).

As modificações físicas são obtidas por alteração das condições durante o processo de obtenção do polissacarídeo. O amido pré-gelatinizado, por exemplo, é pré-cozido, conferindo uma melhor solubilidade em água, ou pelo aquecimento para a quebra das longas cadeias para a modificação da estrutura (CEREDA *et al.*, 2003).

As modificações químicas são as mais variadas. A mais comum é a oxidação, porém, outras também são realizadas com interesse industrial, como metilação, acetilação, fosfatação, entre outras. Nesses processos são adicionados grupos funcionais com ou sem carga, mudando o caráter anfifílico (molécula que tem ao mesmo tempo um caráter hidrofílico e hidrofóbico, constituindo uma única solução líquida opticamente isotrópica e termodinamicamente estável) de um determinado polissacarídeo (BEMILLER, 1997).

Desde as unidades monoméricas até os polímeros, todos podem passar por reações de modificação ou de conversão, conduzindo a produção de moléculas de graus de complexidade variados. Muitas são as razões que levam à modificação. Entre elas podem-se citar as de: modificar as características de gelatinização; diminuir a retrogradação; reduzir a tendência das pastas em formar géis; aumentar a estabilidade das pastas ao resfriamento e congelamento; aumentar a transparência das pastas ou géis; melhorar a textura das pastas ou géis; melhorar a formação de filmes; aumentar a adesividade; adicionar grupamentos hidrofóbicos e introduzir poder emulsificante (SUDHAKAR *et al.*, 1996).

Uma das propriedades mais importantes do amido é a gelatinização, que lhe permite absorver no aquecimento, até 2.500 vezes sua massa em água. Mas uma vez resfriado e/ou congelado, os polímeros de amido se reorganizam, liberando água e quebrando o gel formado. Em consequência, os desafios da pesquisa devem privilegiar a estabilidade a ciclos de congelamento e descongelamento, esterilização, acidez e obtenção do máximo de claridade após a gelatinização. As modificações

ajudam, portanto, a estabilizar a viscosidade e aumentar a transparência da pasta e as propriedades emulsificantes (SUDHAKAR *et al.*, 1996).

### 3.1.2 Gelatinização, retrogradação e sinerese do amido

As suspensões de amido nativo, quando são aquecidas na sua faixa de temperatura de gelatinização, ou acima, perdem a orientação da molécula de amilopectina devido à quebra da estrutura cristalina do grânulo de amido, fenômeno esse denominado gelatinização. A perda da birrefringência durante a gelatinização se dá do interior do grânulo de amido para a periferia e ocorre durante um intervalo de temperatura muito menor do que a perda da estrutura cristalina do grânulo (LIU; LELIEVRE, 1993 e 1991; PARKER; RING, 2001).

A gelatinização é um processo endotérmico, no qual a energia absorvida pode ser monitorada por varredura diferencial de temperatura (DSC) (WHISTLER; BEMILLER, 1997). Vários autores têm utilizado essa técnica para estudar amidos (GHIASE *et al.*, 1982; DONOVAN; LORENZ; KULP, 1983; BIZOT *et al.*, 1997; LE LAY; DELMAS, 1998; ROLEE; LeMESTE, 1999; YU; CHRISTIE, 2001). Entretanto, até o momento, poucos estudos foram realizados sobre a cinética da gelatinização de amidos. Além disso, os estudos apresentados na literatura limitam-se ao amido de milho comum (BLATTACHARYA; HANNA, 1987; BURROS; YOUNG; CARROAD, 1987; KIM; WANG, 1999) e ao amido de batata (PIELICHOWSKI; TOMASIK; SIKORA, 1998).

O grânulo de amido é o principal elemento estrutural que contribui para as diferenças nas propriedades reológicas devido aos seus diferentes estados de intumescimento, desintegração, pelo acúmulo de cadeias de amilose no espaço intergranular e amilopectina dentro do grânulo de amido. Pela variação das condições de gelatinização do amido, uma ampla faixa de microestruturas pode ser produzida, as quais determinam as propriedades reológicas dos sistemas (CONDE-PETIT *et al.*, 1988).

Amilose e amilopectina contribuem no comportamento reológico e sinerese, que é uma consequência atribuível à retrogradação. A amilose está associada com

as alterações em curto prazo. O enrijecimento da pasta está correlacionado com a quantidade de amilose lixiviada do grânulo. A amilopectina é responsável pelo aumento, em longo prazo, na rigidez das pastas (NAVARO *et al.*, 1996). Quanto maior a quantidade de cadeias longas da amilopectina, maior será a dureza do gel (LIN *et al.*, 2002).

Durante o fenômeno de gelatinização, o grânulo de amido se rompe, liberando as cadeias curtas de amilose, gerando espaços vazios dentro do grânulo, que passam a ser ocupados pela água, resultando assim em um sistema formado por uma fase rica em amilose (dispersa na solução) e grânulos de amido inchados (parcialmente desintegrados), constituídos principalmente de cadeias de amilopectina (CONDE-PETIT *et al.*, 1998).

A gelatinização de grãos de amido nativo por aquecimento é facilitada, portanto, em amidos com elevado poder de inchamento. A separação dos dois polímeros de amido é favorecida pelo fato da amilose estar localizada nas regiões amorfas e por ela ser um polímero menor que a amilopectina (TESTER; MORRISON, 1990). Os grânulos de amido irão inchar até que a pressão osmótica gerada (dependente diretamente da afinidade do solvente com o amido) se iguale à firmeza da rede de gel gerada pelo inchamento dos mesmos. Torna-se claro, portanto, que se as características do solvente forem alteradas, por exemplo, pelo aumento da temperatura, aplicação de um cisalhamento ou a adição de outros componentes com elevada afinidade com as cadeias de amido, haverá um aumento do inchamento dos grânulos (PARKER; RING, 2001). É preciso saber que, embora esse processo ocorra em uma faixa limitada de temperatura para um único grânulo de amido (próximo a 1 °C). Em uma suspensão tem-se uma população de grânulos de amido, com diferentes tamanhos e conformações, o que resulta em diferentes suscetibilidades dos mesmos à perda da birrefringência e, deste modo, em uma faixa de temperatura de gelatinização de 5 a 15 °C (EVANS; HAISMAN, 1982; PARKER; RING, 2001).

Quando uma suspensão gelatinizada de amido é resfriada à temperatura ambiente, cria-se um “ambiente” propício ao favorecimento da cristalização das cadeias constituintes do amido suspenso, fenômeno esse denominado

retrogradação (ou geleificação) e que resulta na formação do gel de amido (PARKER; RING, 2001).

Géis de amido podem ser facilmente desfeitos por forças de cisalhamento e são reduzidos a líquidos sendo chamados géis tixotrópicos. Este fenômeno é importante na preparação de alimentos, uma vez que a agitação rompe o gel, e em repouso, o gel se refaz (KHONDKAR *et al.*, 2007; MEYER, 1960; ROSALINA; BHATTACHARYA, 2002; ZOBEL; STEPHEN, 1995).

A retrogradação de uma suspensão de amido caracteriza-se pela associação da amilose por junções do tipo duplas-hélices e pela recristalização das cadeias de amilopectina suspensas (fenômeno bem mais lento que o anterior), resultando no desenvolvimento de turbidez e na formação do gel de amido (RING *et al.*, 1987; CLARK, 1995; PARKER; RING, 2001).

A retrogradação caracteriza-se, também, por uma separação de fase na suspensão de amido, que passa a se comportar como um compósito, na qual grânulos gelatinizados inchados, contendo principalmente amilopectina, estão dispersos em uma matriz de amilose (LAPASIN; PRICL, 1995). A geleificação ocorre como um resultado da formação de uma rede constituída por duplas-hélices, que ordenam os segmentos das cadeias, agindo como “zonas de junção”, fixando os resíduos dos grânulos de amido à fase dispersante do gel (MILES; MORRIS, 1985; GIDLEY, 1989; ROSALINA; BHATTACHARYA, 2002). Assim, o grau de desintegração dos grânulos de amido (denominados “ghosts”) vai depender da severidade do processo de aquecimento, bem como do grau de cisalhamento que o mesmo sofreu.

As características viscoelásticas das suspensões gelatinizadas de amido são desenvolvidas com a perda da estrutura cristalina e dependem não apenas do entrelaçamento das cadeias na fase contínua, mas também da rigidez, distribuição espacial e contatos efetivos entre os grânulos dispersos na suspensão (BILIADERIS; TONOGAI, 1991; KARIM *et al.*, 2000).

Em géis ricos em amilose, a formação de uma rede compacta gera exclusão de água do sistema, o que é indesejável, e o fenômeno é chamado de sinerese (WURZBURG, 1986; WHISTLER; BeMILLER, 1998).

As características de polímeros em solução podem ser alteradas por certas misturas que podem gerar propriedades diferentes do sistema puro, possibilitando, por exemplo, evitar problemas de processamento e estocagem (SUDHAKAR *et al.*, 1996). Diferentes hidrocolóides são utilizados para modificar e controlar a textura sendo utilizados para controlar a cinética da formação de géis de amido nativo (KULICKE *et al.*, 1995). Daí o interesse da aplicação industrial de polissacarídeos de diferentes fontes em misturas com amido, por exemplo.

### 3.2 HIDROCOLÓIDES: XILOGLUCANA

Segundo Lapasin e Pricl (1995), todos os polissacarídeos vegetais à exceção do amido, que são usados comercialmente, são chamados genericamente de gomas ou hidrocolóides.

Os hidrocolóides, em sua maioria de ocorrência natural e solúvel em água, têm propriedades espessantes e/ou geleificantes em condições específicas, são amplamente utilizados como aditivos e têm como funções a melhoria da textura, o retardamento da retrogradação do amido, o aumento da retenção de umidade. O principal efeito produzido pelos hidrocolóides é o atraso da retrogradação da amilose pela formação de complexos entre os hidrocolóides e as cadeias de amilose. A incorporação de hidrocolóides em soluções de amido modifica as propriedades reológicas e causa aumento da viscosidade. Estudos recentes de muitos sistemas contendo hidrocolóides e amidos sugerem a ocorrência de um efeito sinérgico entre esses ingredientes. Os fatores que interferem nesta interação ainda não estão totalmente esclarecidos, mas há evidências de que os hidrocolóides promovem maior estabilidade de géis de amido (MUNHOZ, 2004).

As xiloglucanas de reserva também são chamadas de amilóides devido a sua propriedade, semelhante à do amido, de apresentar coloração azul após tratamento com solução de iodo e iodeto de potássio (KOOIMAN, 1961; GAILLARD, 1993; AVIGAD; DEY, 1997).



As xiloglucanas de sementes se acumulam de forma exclusiva e transitória nas paredes dos tecidos dos cotilédones e são protegidas por membranas finas, formando um compartimento de reserva fracamente associado, sendo, portanto, facilmente extraídas com água (REIS *et al.*, 1987).

Os trabalhos de Kooiman (1957, 1967) foram um dos primeiros a descrever as xiloglucanas extraídas de sementes de diferentes fontes, tais como: *Tamarindus indica*, *Tropaeolum majus*, *Cyclamen europaeu*, *Impatiens balsamina*, *Hymenaea courbaril*, *Schotia latifolia* e *Annona muricata*.

Em geral, as xiloglucanas produzem soluções aquosas altamente viscosas, despertando interesse industrial tanto na indústria alimentícia como na farmacêutica. A xiloglucana do tamarindo é utilizada comercialmente devido às suas propriedades espessantes. O polissacarídeo parcialmente degradado por  $\beta$ -galactosidase exibe propriedades geleificantes e a temperatura de transição de sol-gel varia de acordo com o grau de eliminação de unidades de galactose. Vários estudos têm mostrado que o gel obtido pode ser utilizado para a liberação controlada de fármacos, podendo ser administrado por via retal (MIYAZAKI *et al.*, 1998), intraperitoneal (SUISSA *et al.*, 1998), oral (KAWASAKI *et al.*, 1999), ocular (MIYAZAKI *et al.*, 2001) e percutânea (TAKASHI *et al.*, 2002).

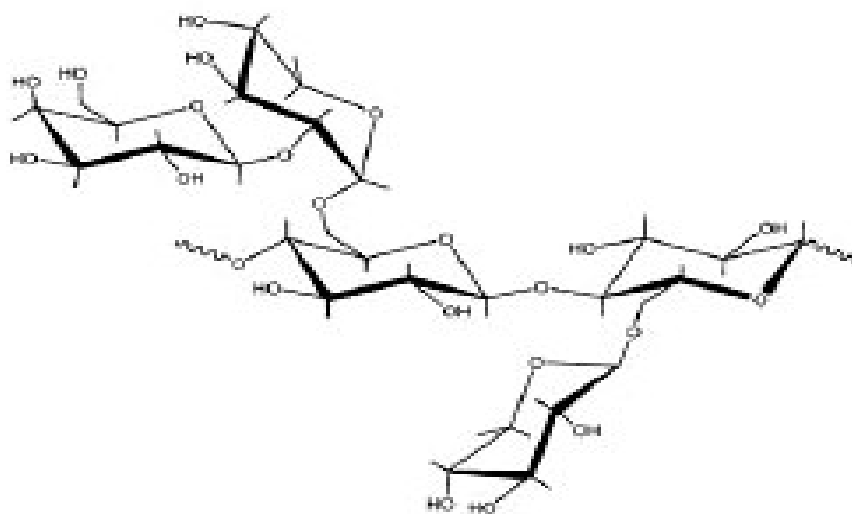
Estudos realizados por Hensel e Meier (1999) sugerem que as xiloglucanas podem ser adicionadas em alimentos com a função de agentes antimutagênicos. A xiloglucana das sementes de *Tropaeolum majus* apresentou atividade antimutagênica, com inibição dose-dependente variando de 20-50% contra o agente mutagênico 1-nitropireno.

Xiloglucanas de tamarindo (*T. indica* L.), modificadas a diferentes graus de sulfatação, exibiram atividade antiviral contra o vírus da rubéola (MASTROMARINO *et al.*, 1997).

A xiloglucana extraída das sementes de *T. indica* L., é a única fonte comercial explorada (GIDLEY *et al.*, 1991).

A xiloglucana isolada de sementes de *T. indica* promoveu o aumento da capacidade fagocítica em monócitos humanos e ativou o “burst” respiratório (PAULY; FREIS; PAULY, 1999).

Estruturalmente, as xiloglucanas apresentam uma cadeia do tipo  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-glucana, cujas unidades de glucose são substituídas ou não por unidades de  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6)-D-Xylp. Algumas unidades de Xyl podem estar substituídas em O-2 (HAYASHI, 1989) por  $\beta$ -D-Galp e/ou em O-4 (MARTIN, 2003), ver Figura 4.



**FIGURA 4** – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA PARCIAL DA XILOGLUCANA DE SEMENTES  
 FONTE: COVIELLO, 2007

No Brasil, muitas sementes de leguminosas, mesmo aquelas sem capacidade germinativa, podem constituir fontes promissoras de xiloglucanas, entre elas a *Hymenaea courbaril*.

Segundo a classificação proposta por CRONQUIST (1988), a espécie *Hymenaea courbaril* L. (FIGURA 4A e 4B) pertence à divisão Magnoliophyta, classe Magnoliopsida, ordem Fabales, família Caesalpiniaceae e gênero *Hymenaea*.

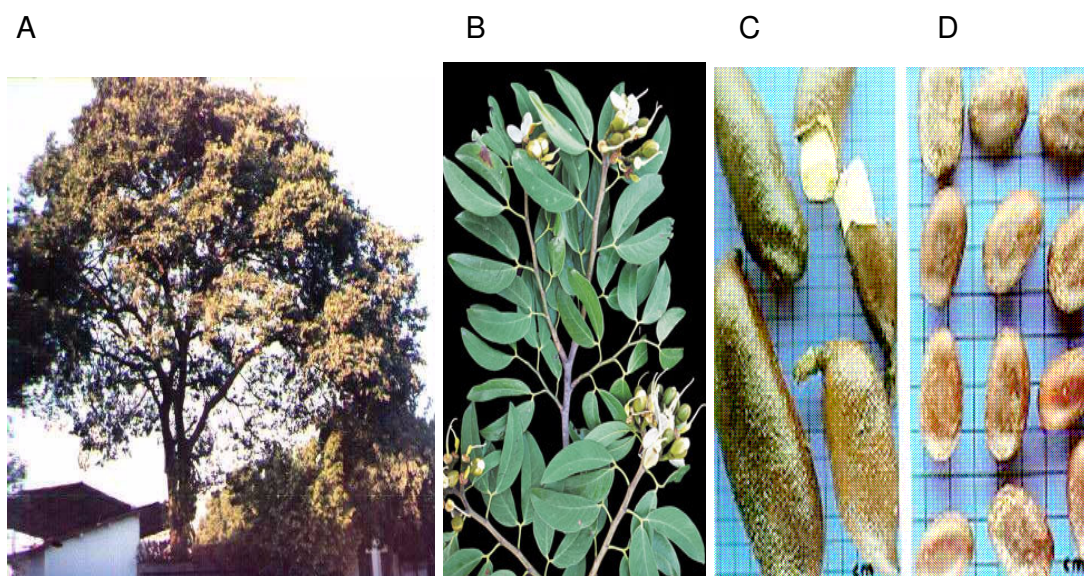
Segundo APG II (2003) a espécie *Hymenaea courbaril* L. pertence à divisão Magnoliophyta, classe Magnoliopsida, grupo basal Rosideae, Eurosidae I, ordem

Fabales, família Fabaceae (Leguminosae)-Caesalpinoideae, sub-família Caesalpinoideae (Mimosaceae), gênero *Hymenaea*.

Essa espécie é conhecida popularmente como: jatobá, jataí, jataí-amarelo, jataípeba, jataí-vermelho, jitaí, farinha, jataíba, burandã, imbiúva, jatobá-miúdo e jatobá-da catinga (LORENZI, 1992).

É uma espécie nativa do Piauí até o norte do Paraná na floresta semidecídua, crescendo tanto em solos de alta como de média fertilidade. A altura da árvore varia de 15 a 20 m, com tronco de até 1 m de diâmetro. Sua madeira é empregada na construção civil, para confecções de utensílios esportivos e de ferramentas (LORENZI, 1992).

As folhas de coloração verde escura são compostas de dois folíolos brilhantes, de 6-14 cm de comprimento. As flores são pequenas, com pétalas brancas, pouco maiores do que o cálice. Seu fruto é uma vagem marrom avermelhada, medindo de 8 a 15 cm de comprimento por 3 a 5 cm de largura. Apresenta consistência rígida, de forma arredondada e outras vezes achatada, contendo no seu interior de 3 a 6 sementes as quais são envoltas por uma substância farinácea, compacta e comestível (LORENZI, 1992; RIZZINI, 1978; CARVALHO, 1994).



**FIGURA 5** - FOTOS DE *Hymenaea courbaril* L. (LEGUMINOSAE-CAESALPINIODEAE) (A) ÁRVORE FLORIDA (B) DETALHE DE RAMO FLORIDO (C) DETALHE DO FRUTO (D) DETALHE DA SEMENTE (A ESCALA CORRESPONDE A 1cm<sup>2</sup>).  
FONTE: LORENZI, 1992.

Em sementes de *Hymenaea courbaril* L. (FIGURA 4C e 4D), a xiloglucana foi primeiramente detectada por KOOIMAN (1960). A estrutura química do polissacarídeo extraído de sementes oriundas de Teodoro Sampaio (SP) foi determinada por Lima *et al.* (1993 e 1995) por análises de metilação. Esses autores observaram que as ligações glicosídicas eram as mesmas que as obtidas para a xiloglucana de *T. indica*.

A utilização de xiloglucanas e de outros hidrocolóides deve-se as suas propriedades de espessar sistemas aquosos nos quais são incorporados, ou à capacidade de interagir com outros biopolímeros, resultando em sistemas com características mais vantajosas, quer sob o ponto de vista econômico ou de funcionalidades.

Sistemas oriundos de misturas de hidrocolóides são freqüentemente utilizados para modificar e controlar a textura e a fluidez de determinados produtos, como para a obtenção de géis nos quais a natureza energética dos pontos de interação distingue-os em dois tipos: físicos e químicos (GAUTHIER, 1984). Pode-se dizer que o gel é um semi-sólido viscoelástico, sendo que a resposta a uma força aplicada é parcialmente característica de um sólido elástico e de um líquido viscoso. Em particular, redes intermoleculares podem ser investigadas por estudos reológicos dinâmicos, uma vez que análises viscosas em sistemas não oscilatórios apresentam limitada amplitude de aplicação (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989).

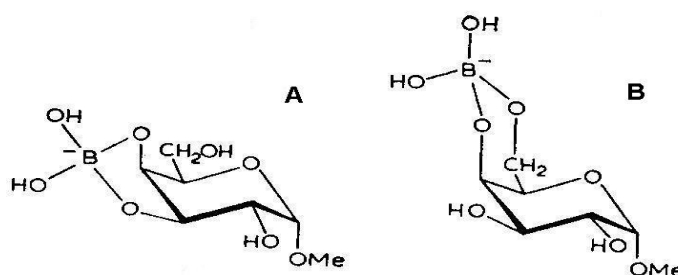
Estudos efetuados por Freitas (2000 e 2003) e Freitas *et al.* (2003) com as misturas galactoxiloglucana-amido, avaliados por medidas reológicas em sistema dinâmico oscilatório, mostraram uma interação sinérgica positiva quando da presença de amidos ricos em amilose (amidos de cará e de milho ricos em amilose) e negativa quando em presença de amidos com altos teores de amilopectina (amidos de milho e de mandioca ricos em amilopectina). Os autores observaram, também, uma diminuição da sinerese quando comparada com géis formulados à base de amido unicamente.

### 3.3 COMPLEXOS DE POLISSACARÍDEOS COM BORATO

Em 1842, Biot (citado por ROY; LAFERRIERE; EDWARDS, 1957) relatou que uma solução de ácido bórico tornava-se mais ácida com a adição de vários açúcares. Nos anos seguintes, muitos pesquisadores testaram várias séries de polióis com o objetivo de estudar seus efeitos sobre a acidez do ácido bórico. Em 1912, Böeseken e Van Rossen realizaram estudos condutimétricos de reações de ácido bórico com glicerol, catecol, resorcinol, pirrogalol e manitol.

Desde então, já foram utilizados diversos métodos para examinar as reações de complexação dos íons borato, tais como, condutividade, medidas de pH, medidas crioscópicas, polarimetria, eletroforese de zona e espectroscopias de ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{11}\text{B}$ . Também, a interconversão de compostos aquosos de borato dependentes do pH, bem como a interação de íons borato com dióis, tem sido monitorada indiretamente por medidas de índice de refração e rotação óptica (GEY *et al.*, 1988).

Íons borato podem se ligar com piranosídeos para formar vários tipos de complexos (KENNEDY E HOW, 1973) (FIGURA 6). A interação do borato com polissacarídeos e seus monômeros derivados pode ser compreendida com o conhecimento do complexo diol-borato (MIYAZAKI *et al.*, 2003).



**FIGURA 6** - COMPLEXOS ENTRE BORATO E METIL  $\alpha$ -D-GALACTOPIRANOSÍDEO FORMADOS POR ANÉIS DE 5 (A) E 6 (B) MEMBROS (KENNEDY E HOW, 1973)

Um aspecto interessante dos complexos com íons borato é a demanda por boro na produção de materiais industriais, por exemplo, vidros resistentes ao calor, cerâmicas finas e dopantes para semicondutores (MIYAZAKI *et al.*, 2003).

Já foram investigados vários tipos de adsorventes para o boro. As resinas têm sido utilizadas para remover o boro de efluentes industriais e cinzas de carvão, bem como para a sua determinação em diversos tipos de material biológico ou geológico e, também, para a separação de isótopos de boro por cromatografia de troca iônica. Algumas interações com resinas foram efetuadas com a finalidade de desenvolver novos grupamentos funcionais ligantes de boro bem como para entender o mecanismo de interação (YOSHIMURA; TAKAYA; NISHINARI, 1996; 1998).

Yoshimura, Takaya e Nishinari (1996) estudaram as resinas Dextran T-40 e géis de Sephadex G com diferentes graus de ligações cruzadas, compararam-nas com metil- $\alpha$ -D-glucopiranosídeo por RMN de  $^{11}\text{B}$  e concluíram que o borato é adsorvido pelos géis de Sephadex por complexação do borato com unidades glucopiranosídicas da matriz do gel.

Yoshimura, Takaya e Nishinari (1998) estudaram a resina Amberlite IRA-743, que tem como grupamento funcional a *N*-metilglucosamina e concluíram, através de técnicas de RMN de  $^{11}\text{B}$  e medidas de distribuição, que o átomo de nitrogênio do grupamento funcional não é coordenado com o boro. Mas, observaram que a capacidade tamponante dos grupamentos amina desempenhou um importante papel na alta adsorção do boro em uma ampla faixa de pH das soluções aplicadas na resina.

Shao *et al.* (2000) estudaram por RMN de  $^{11}\text{B}$  a determinação do coeficiente de distribuição e o comportamento de adsorção do boro aos polissacarídeos trocadores de ânions QAE-Sephadex e QA celulose. Os estudos de RMN de  $^{11}\text{B}$  demonstraram que o borato se liga com as unidades glucopiranosídicas dos géis ao invés de se ligar com os grupamentos funcionais trocadores de ânions. A quantidade de adsorção também se mostrou dependente de pH, concentração de boro e presença de eletrólitos.

Noble e Taravel (1987) realizaram estudos de RMN de  $^1\text{H}$  dos complexos borato-metil  $\alpha$ -D-galactopiranosídeo em  $\text{di}(^2\text{H}_3)\text{metilsulfóxido}$  que serviram como

base para entender a geleificação da galactomanana de guar e meio contendo íons borato.

No caso de polissacarídeos, Moe, Miller e Iwen (1947) e Deuel, Neukom e Weber (1948) foram os primeiros a demonstrar que a provável natureza da reação entre esses compostos e os íons borato era similar àquela que ocorria nos compostos polihidroxilados simples.

Deuel e Neukon (1949) demonstraram a correlação entre a intensidade de formação do gel e a presença de carboidrato reativo. Seus testes foram realizados pela adição de soluções saturadas de bórax a soluções aquosas das gomas.

Dentre todos os estudos de interação de polissacarídeos com íons borato, o polímero que teve suas propriedades mais exploradas por diferentes métodos, inclusive por reologia e RMN, foi a galactomanana de guar ou o seu derivado hidroxipropilguar (HPG) (PEZRON, *et al.*, 1988 a, b; GEY *et al.*, 1988; NOBLE; TARAVEL, 1987, 1988 e 1990; KESAVAN; PRUD'HOMME, 1992; POWER *et al.*, 1998; TAYAL; PAI; KHAN, 1999).

Nas indústrias de óleo e gás, géis de guar complexado com íons borato foram utilizados nas perfurações de poços de petróleo com o objetivo de aumentar a produtividade (TAYAL; PAI; KHAN, 1999).

Com relação à xiloglucana, foi relatado que as sementes de *T. indica*, formavam macroscopicamente um gel pouco consistente na presença de íons borato, (DEUEL; NEUKOM, 1949). Esse efeito já havia sido demonstrado anteriormente por Ghose e Krisna (1946), que relataram que uma solução de xiloglucana tratada com pequenas quantidades de tetraborato de sódio, após agitação, resultava em um gel semi-sólido (RAO; SRIVASTAVA, 1973). Savur e Sreenivasan (1948) descreveram o complexo formado como um produto altamente viscoso e gelatinoso, que se assemelhava, nesse aspecto, à goma tragacanto (exsudato gomoso dessecado de *Astragalus gummifer* Labill.).

Em relação à xiloglucana de sementes de *Hymenaea courbaril* L. (jatobá) estudos reológicos da interação do hidrocolóide e íons borato foram efetuados por Martin *et al.* (2003, 2005). Nesses estudos foram utilizadas duas xiloglucanas de diferentes massas molares, e foi observado que a xiloglucana com maior massa origina uma solução mais viscoelástica.

Entre as inúmeras aplicações dos polissacarídeos naturais ou modificados estão aquelas relacionadas à melhoria da trabalhabilidade das pastas de cimento onde funcionam como agentes dispersantes.

### 3.4 CIMENTO PORTLAND

Cimento Portland é a denominação convencionada mundialmente para o material usualmente conhecido na construção civil como cimento. Assim, todo cimento é cimento Portland (ABCP).

O cimento Portland é um pó fino com propriedades aglomerantes, aglutinantes ou ligantes, que endurece sob ação da água e com o tempo adquire resistências mecânicas próximas à de uma rocha natural (Holcim Brasil; ABCP). Depois de endurecido, mesmo que seja novamente submetido à ação da água não se decompõe (ABCP).

O cimento foi criado por Joseph Aspdin, um construtor inglês, que o patenteou em 1824. Nessa época, era comum na Inglaterra se construir com pedra de Portland, uma ilha situada no sul desse país. Como o resultado da invenção de Aspdin se assemelhasse na cor e na dureza a essa pedra de Portland, ele registrou esse nome em sua patente (ABCP).

Há tempos havia no Brasil, praticamente, um único tipo de cimento Portland. Com a evolução dos conhecimentos técnicos sobre o assunto, foram sendo fabricados novos tipos. A maioria dos tipos hoje existentes no mercado serve para o uso geral. Alguns deles, entretanto, têm certas características e propriedades que os tornam mais adequados para determinados usos, permitindo que se obtenha um concreto ou uma argamassa com a resistência e durabilidade desejadas, de forma bem econômica (ABCP).

As características e propriedades desses concretos e argamassas vão depender da qualidade e proporções dos materiais com que são compostos. Dentre eles, entretanto, o cimento é o mais ativo, do ponto de vista químico. Pode-se dizer que o cimento é o principal responsável pela transformação da mistura dos materiais componentes dos concretos e das argamassas no produto final desejado (uma laje,



uma viga, um revestimento). É preciso conhecer bem suas características e propriedades, para poder aproveitá-las da melhor forma possível na aplicação que se tem em vista (ABCP).

#### 3.4.1 Matérias primas do cimento Portland

O calcário e a argila são as matérias-primas básicas, ambas obtidas de jazidas em geral situadas nas proximidades das fábricas de cimento. Convenientemente dosadas e preparadas são levadas a um forno rotativo até atingirem temperaturas de aproximadamente 1.500°C, a partir da qual se transformam em um material denominado clínquer. A rocha calcária é primeiramente britada, depois moída e em seguida misturada, em proporções adequadas, com argila moída. Na saída do forno o clínquer, ainda incandescente, é bruscamente resfriado para, posteriormente, ser finamente moído, transformando-se em pó. O clínquer é o principal componente e está presente em todos os tipos de cimento Portland. As adições podem variar de um tipo de cimento para outro e são principalmente elas que definem os diferentes tipos de cimento. O clínquer em pó tem a peculiaridade de desenvolver uma reação química em presença de água, na qual ele, primeiramente, torna-se pastoso e, em seguida, endurece, adquirindo elevada resistência e durabilidade. Essa característica adquirida faz dele um ligante hidráulico muito resistente, e que é a sua propriedade mais importante (ABCP).

Para que se transforme o clínquer em cimento, é necessário ainda dosar gesso e adições minerais, tais como pozolanas, escória de alto forno ou material carbonático que, finamente moídos, se transformam nos mais diversos tipos de cimento (Holcim Brasil).

Depois de misturado com água e agregados, como areia, pedra britada, o pó-de-pedra, cal e outros, resulta nos concretos e nas argamassas usadas na construção de casas, edifícios, pontes, barragens, cujas características e propriedades dependem da qualidade e das proporções de cada material adicionado. Para cada aplicação, há um tipo de cimento específico, de acordo com as suas peculiaridades (Holcim Brasil) (Associação Brasileira de Cimento Portland).

### 3.4.2 Adições ao cimento Portland

As adições são outras matérias-primas que, misturadas ao clínquer na fase de moagem, permitem a fabricação dos diversos tipos de cimento Portland hoje disponíveis no mercado. Essas outras matérias-primas são o gesso, as escórias de alto-forno, os materiais pozzolânicos e os materiais carbonáticos (ABCP).

O gesso tem como função básica controlar o tempo de pega, isto é, o início do endurecimento do clínquer moído quando este é misturado com água. Caso não se adicionasse o gesso à moagem do clínquer, o cimento, quando entrasse em contato com a água, endureceria quase que instantaneamente, o que inviabilizaria seu uso nas obras. Por isso, o gesso é uma adição presente em todos os tipos de cimento Portland. A quantidade adicionada é pequena: em geral, 3% de gesso para 97% de clínquer, em massa (ABCP).

As escórias de alto-forno são obtidas durante a produção de ferro-gusa nas indústrias siderúrgicas e se assemelham aos grãos de areia. Antigamente, as escórias de alto-forno eram consideradas como um material sem maior utilidade, até ser descoberto que elas também tinham a propriedade de ligante hidráulico muito resistente, ou seja, que reagem em presença de água, desenvolvendo características aglomerantes de forma muito semelhante à do clínquer. Essa descoberta tornou possível adicionar a escória de alto-forno à moagem do clínquer com gesso, guardadas certas proporções, e obter como resultado um tipo de cimento que, além de atender plenamente aos usos mais comuns, apresenta melhoria de algumas propriedades, como maior durabilidade e maior resistência final (ABCP).

Os materiais pozzolânicos podem ser rochas vulcânicas, matérias orgânicas fossilizadas encontradas na natureza, certos tipos de argilas queimadas em elevadas temperaturas (550 a 900°C), derivados da queima de carvão mineral nas usinas termelétricas, entre outros. Da mesma forma que no caso da escória de alto-forno, pesquisas levaram à descoberta de que os materiais pozzolânicos, quando pulverizados em partículas muito finas, também passam a apresentar a propriedade

de ligante hidráulico, se bem que de forma distinta. Isso porque não basta colocar os materiais pozolânicos, sob forma de pó muito fino, em presença de água, para que passem a desenvolver as reações químicas que os tornam primeiramente pastosos e, depois, endurecidos. A reação só vai acontecer se, além da água, os materiais pozolânicos moídos em grãos finíssimos também forem colocados em presença de mais um outro material. O clínquer é justamente um desses materiais, pois no processo de hidratação libera hidróxido de cálcio (cal) que reage com a pozolana. Esse é o motivo pelo qual a adição de materiais pozolânicos ao clínquer moído com gesso é perfeitamente viável, até um determinado limite. E, em alguns casos, é até recomendável, pois o tipo de cimento assim obtido ainda oferece a vantagem de conferir maior impermeabilidade, por exemplo, aos concretos e às argamassas. Outros materiais pozolânicos têm sido estudados, tais como as cinzas resultantes da queima de cascas de arroz e a sílica ativa, um pó finíssimo que sai das chaminés das fundições de ferro-silício e que, embora em caráter regional, já têm seu uso consagrado no Brasil, a exemplo de outros países tecnologicamente mais avançados (ABCP).

Os materiais carbonáticos são rochas moídas, que apresentam carbonato de cálcio em sua constituição tais como o próprio calcário. Tal adição serve também para tornar os concretos e as argamassas mais trabalháveis, porque os grãos ou partículas desses materiais moídos têm dimensões adequadas para se alojar entre os grãos ou partículas dos demais componentes do cimento, funcionando como um verdadeiro lubrificante. Quando presentes no cimento são conhecidos como fíler calcário (ABCP).

Conclui-se, pois que, de todas as adições, o gesso não pode, em hipótese alguma, deixar de ser misturado ao cimento, e que as demais matérias-primas adicionadas (escória de alto-forno, materiais pozolânicos e materiais carbonáticos) são totalmente compatíveis com o principal componente do cimento Portland o clínquer, acabando por conferir ao cimento pelo menos uma qualidade a mais (ABCP).

### 3.4.3 Normas técnicas e controle de qualidade do cimento Portland

As determinações da qualidade e da quantidade das matérias-primas que vão constituir os diversos tipos de cimento Portland não podem ser feitas atendendo simplesmente à vontade unilateral de um produtor ou de um consumidor (ABCP).

No País a Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) prepara e divulga normas técnicas que são usadas no mercado como padrão de referência. Essas definem não somente as características e propriedades mínimas que os cimentos Portland devem apresentar como, também, os métodos de ensaio empregados para verificar se esses cimentos atendem às exigências das respectivas normas (ABCP).

Existem no Brasil 56 fábricas de cimento Portland e todas elas atendem às exigências da ABNT. A qualidade é aferida pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), entidade de Utilidade Pública Federal, com base nas normas da ABNT e nos princípios do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO). Quando um saco de cimento apresenta o Selo de Qualidade ABCP, isto significa que o produto nele contido está de acordo com as normas técnicas brasileiras, ou que atende a essas, ou, ainda, que foi produzido em conformidade com as exigências dessas normas (ABCP).

Todas as fábricas brasileiras de cimento instalaram em seu processo de produção, desde a extração do calcário na jazida, até o ensacamento do cimento no final da linha, um complexo sistema de controle de qualidade, de modo que as exigências feitas pelas normas brasileiras aos cimentos Portland sejam cumpridas (ABCP).

O consumidor tem o direito de verificar se o cimento que comprou cumpre as normas técnicas brasileiras. Entretanto, terá de fazer essa verificação com base nos métodos de ensaio igualmente fixados por essas mesmas normas (ABCP).

#### 3.4.4 Principais tipos de cimento Portland

Existem no Brasil vários tipos de cimento Portland, diferentes entre si, principalmente em função de sua composição. Os principais tipos oferecidos no mercado, ou seja, os mais empregados nas diversas obras de construção civil são:

- cimento Portland comum;
- cimento Portland composto;
- cimento Portland de alto-forno;
- cimento Portland pozolânico.

Em menor escala são consumidos, seja pela menor oferta, seja pelas características especiais de aplicação os seguintes tipos de cimento:

- cimento Portland de alta resistência inicial;
- cimento Portland resistente aos sulfatos;
- cimento Portland branco;
- cimento Portland de baixo calor de hidratação;
- cimento Portland para poços petrolíferos.

Todos os tipos de cimento mencionados são regidos por normas da ABNT, que dispõe de escritórios ou representações espalhados pelo País, nos quais as normas poderão ser adquiridas (ABCP).

#### 3.4.5 Cimento para poços petrolíferos (Cimento Portland Poty - CPP)

O deslocamento em dutos é a forma mais econômica que se tem para transportar continuamente grandes quantidades de matérias primas, tais como petróleo e minérios. Na otimização do processo de transporte de minerodutos, são levadas em conta três fatores principais: a concentração do minério, a vazão e o consumo de energia na operação. Enquanto que os dois primeiros fatores devem ser maximizados, o gasto com energia é fator restritivo do processo, devendo ser reduzido. Propriedades reológicas como a viscosidade, a tensão limite de

escoamento e tixotropia têm impacto direto nos aspectos técnicos e econômicos do bombeamento de fluidos (NASCIMENTO; SAMPAIO, 2007)

O cimento Portland tipo Poty constitui um tipo de cimento de aplicação bastante específica, qual seja a cimentação de poços petrolíferos. Também é empregado na fabricação de isolantes de eletricidade. O consumo desse tipo de cimento é pouco expressivo quando comparado ao dos outros tipos de cimentos normalizados no País. O cimento para poços petrolíferos é regulamentado pela ABNT/NBR 9831 e na sua composição não se observam outros componentes além do clínquer e do gesso para retardar o tempo de pega. No processo de fabricação do cimento para poços petrolíferos são tomadas precauções para garantir que o produto conserve as propriedades reológicas (plasticidade) necessárias nas condições de pressão e temperatura elevadas; presentes a grandes profundidades, durante a aplicação nos poços petrolíferos, prevenindo as indesejáveis migrações dos fluidos de perfuração ao meio ambiente, altamente poluentes ao ecossistema marinho, além de proporcionar excelente estabilidade e durabilidade ao poço, sob ambientes de elevados níveis de profundidade, pressão e ataques químicos (ABCP).

Esse procedimento é realizado por meio do bombeio da pasta no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento, de modo a se obter fixação e vedação eficiente e permanente. Para isso o comportamento reológico (viscosidade, tensão limite de escoamento e tixotropia) da pasta de cimento é um componente de extrema importância para o processo de cimentação. Atualmente, diversos materiais alternativos são utilizados em pastas para cimentação, objetivando a modificação e a melhoria de suas propriedades, principalmente no que diz respeito ao aumento de fluidez. Isso pode ser alcançado por meio da utilização de novos aditivos do tipo plastificantes, capazes de suportar as diversas condições de poços, promovendo às pastas propriedades compatíveis às condições encontradas, permitindo, ainda, um tempo suficiente de trabalhabilidade para a completa execução do serviço de cimentação. Assim, se as propriedades reológicas (viscosidade, tensão limite de escoamento e tixotropia) da pasta são bem caracterizadas, a perda de carga e o regime de fluxo podem ser prognosticados corretamente. Contudo, essa caracterização é difícil do ponto de vista experimental. Modelos reológicos capazes

de descrever o que ocorre, deverão predizer a deformação da pasta de cimento com razoável exatidão (ABCP).

#### 3.4.6 Trabalhabilidade do cimento

Quando se estudam as propriedades das argamassas no estado fresco, remete-se ao estudo da reologia da argamassa, empiricamente conhecida como trabalhabilidade (GUIMARÃES, 1998; RAGO; CINCOTTO, 1999).

Esta propriedade relaciona-se principalmente à consistência. Em termos práticos, a trabalhabilidade significa facilidade de manuseio. Pode-se dizer que uma argamassa é trabalhável, de modo geral, quando ela distribui-se facilmente ao ser assentada, não gruda na ferramenta quando está sendo aplicada, não segrega ao ser transportada, não endurece em contato com superfícies absorvivas e permanece plástica por tempo suficiente para que a operação seja completada (SABBATINI, 1984; ROYER; ASSUNÇÃO; RODRIGUES FILHO, 2005).

Avaliar, quantificar e prescrever valores de trabalhabilidade das argamassas por meio de ensaios é uma tarefa muito difícil, uma vez que ela depende não só das características intrínsecas da argamassa, mas também da habilidade do pedreiro que está executando o serviço e de várias propriedades do substrato, além de aplicação (MATTOS, 2002; CASCUDO *et al.*, 2005).

#### 3.4.7 Cura do cimento

O conceito de cura está relacionado diretamente com a água presente na mistura, que atende duas necessidades básicas do concreto – a trabalhabilidade e a reação de hidratação do cimento. Isto significa que parte da água tem como objetivo permitir um adequado adensamento, ou seja, ela será utilizada neste momento inicial e depois sairá da massa por evaporação. É justamente esta evaporação que devemos controlar para que não aconteça com muita velocidade, o tempo de duração da cura depende das condições ambientais locais (temperatura, umidade,

ventos, etc.), da composição do concreto e da agressividade do meio-ambiente durante o uso (esgoto, contato com água do mar, etc.), pois isso ocasionará tensões internas e, como consequência, as indesejáveis fissuras. Estas, por sua vez, permitirão a entrada de agentes externos agressivos no concreto, reduzindo a vida útil (ABCP).

#### 3.4.8 Agentes dispersantes em pastas de cimento Portland

Na literatura, vários artigos relatam a importância da incorporação de polissacarídeos a pastas formuladas com cimento Portland. Tais estudos revelaram a melhor qualidade desses compósitos quanto à hidratação (THOMAS; BIRCHALL, 1983; JOLICOEUR; SIMARD, 1998), propriedades reológicas (GHIO; MONTEIRO; DEMSETZ, 1994; KHAYAT, 1998; CHANDRA; EKLUNS; VILLARREAL, 1998), leveza (JAUBERTHIE *et al.*, 2003) e à cura (GLENN *et al.*, 1998, 1999; HANEHARA; HYAMADA, 1999).

Há diferentes tipos de compostos poliméricos aplicados na formulação de pastas de cimento como, por exemplo, o látex, polímeros redispersíveis, polímeros solúveis em água e polímeros líquidos (GOMES, 2005).

Além dos polímeros promotores de adesão, pastas colantes são aditivadas com éteres de celulose, que melhoram propriedades das argamassas no estado fresco, tais como a plasticidade, retenção de água e adesão inicial (CAMPOS *et al.*, 2002; SILVA *et al.*, 2001).

Essa modificação nas propriedades da pasta de cimento, por meio de uma interação entre as fases cimentícias e poliméricas na mesma solução aquosa, ainda não foi esclarecida, existindo controvérsias entre os pesquisadores. Conforme relatado por alguns deles (GANDELMAN *et al.*, 2004; PETROBRAS, 2007), ocorrem somente interações físicas no sistema e, na maioria dos casos, um filme polimérico é formado no interior do compósito, que é responsável pela modificação das propriedades das pastas no estado endurecido. Outros autores pregam que existem interações físicas e químicas entre os polímeros e o cimento Portland. De acordo com eles, as interações químicas podem resultar na formação de estruturas



complexas e em mudanças na morfologia, composição e quantidade das fases hidratadas do cimento, especialmente em relação ao hidróxido de cálcio.

Especificamente, os polissacarídeos são utilizados como agentes de retenção de água (retardantes) no cimento (BACKE, *et al.* 1999; PESCHARD *et al.*, 2004). Segundo Dewacker e Mcad (1996) e Amaral *et al.* (2000), misturas de polissacarídeos como a celulose e o amido são bons retardantes. A ação retardante dessas misturas influencia no tempo de trabalhabilidade e na hidratação dos componentes do cimento.

Yamamuro (1999), Miranda, Almeida e Campos (1999) mostraram que polissacarídeos modificados, contendo um grupo iônico e um hidrofóbico, aumentam a viscosidade de suspensões de cimento. Tanaka *et al.* (1996) e Plank (2003), adicionaram grupos sulfatos no polissacarídeo para melhorar a fluidez, a trabalhabilidade e para aumentar a resistência à compressão.

A eficiência dos polissacarídeos nativos ou modificados como agentes retardantes, influenciando na viscosidade, fluidez e resistência do cimento, foi relacionada com a composição do cimento (BACKE, 1999; PESCHARD *et al.*, 2004) e com a estrutura do polímero. Com isso, a derivação do polissacarídeo, com diferentes características ainda é tema de várias pesquisas, o qual ainda necessita de mais trabalhos para demonstrar e constatar o tipo de sinergismo entre o polissacarídeo e os componentes do cimento.

Segundo Thomas e Birchall (1983), açúcares não redutores como sacarose e rafinose, os quais possuem um anel de cinco membros, estão longe de serem retardantes efetivos da hidratação do cimento. Açúcares redutores como glucose, maltose, lactose e celobiose são bons retardantes, enquanto que o açúcar não redutor  $\alpha$ -metil glucosídeo e trealose são essencialmente não retardantes. Na presença de açúcar, a análise da fase aquosa de hidratação da pasta de cimento revelou um aumento na concentração de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$ , Si, Al e Fe. Foi observado que o melhor dos retardantes é aquele que possui a maior solubilização no cimento.

Misturas químicas são freqüentemente usadas para alterar o curso das reações de hidratação e as propriedades do concreto fresco e curado. Essas misturas, geralmente de compostos orgânicos, podem melhorar o comportamento

por meio de várias interações físico-químicas das fases de hidratação do cimento (JOLICOEUR; SIMARD, 1998).

A adição de gomas de polissacarídeos às pastas de cimento tem um efeito considerável nas suas propriedades reológicas. Essa adição promove um aumento maior na viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, em comparação à aplicação de taxas mais altas (GHIO *et al.*, 1994; KHAYAT, 1998; CHANDRA *et al.*, 1998).

Jauberthie *et al.* (2003), tentando melhorar a estocagem do cimento, utilizaram mistura com cascas de arroz. Essa mistura promoveu uma melhora na estocagem do cimento, um aumento da flexibilidade e um possível uso em ambiente de baixa umidade sem perda da flexibilidade, mas com ganho de resistência à compressão.

Outro estudo visando tornar o cimento mais leve foi elaborado por Glenn, Miller e Orts (1998) e Glenn *et al.* (1999), no qual foram usados aquagéis preparados com amido, alginato, ágar ou amido de milho com alto teor de amilose. Tal estudo gerou muitas propriedades úteis, dentre elas a redução da condutividade térmica e baixa densidade plástica, cura e “densidade de forno”. A redução na densidade plástica do concreto está baseada no fato do aquagel perfazer aproximadamente a metade da densidade do cimento. Essa baixa densidade na plasticidade é importante na indústria da construção para uma redução no montante de estruturas de suporte que contenham cimento fresco. Menor cura e menor densidade de forno são importantes para produzir produtos que não são apenas mais leves, mas também possuem menor capacidade térmica e transmissão menor do som.

Hanehara e Yamada (1999) propuseram o uso de misturas químicas como lignina-sulfonato, naftaleno-sulfonato, amino-sulfonato e policarboxilados para melhorar as propriedades do concreto, conferindo-lhe fluidez superior, maior resistência à força e a própria compatibilidade. As interações desenvolvidas provaram que é possível antever os problemas do concreto, promovendo um concreto mais eficiente. As propriedades reológicas e a força são as propriedades essenciais requeridas pelo concreto.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ORIGEM E/OU OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS DE POLISSACARÍDEOS

A amostra da fécula de mandioca pré-gelatinizada industrialmente contendo segundo o fabricante 17% de amilose e 83% de amilopectina, aqui denominada simplesmente de Amido - AM, foi doada pela Corn Products do Brasil, Balsa Nova-PR.

Os padrões de amilose - AE e amilopectina - AA foram obtidos comercialmente da marca SIGMA®.

A xiloglucana, aqui denominada XG, foi extraída previamente de sementes de jatobá adquiridas da EMBRAPA-PR, provenientes de Natal-RN, as quais foram inativadas por fervura em água (20 min); descascadas, moídas, seqüencialmente extraídas com água a 25°C até que os extratos não apresentassem mais caráter viscoso. Após, todo extrato foi concentrado por centrifugação por 20 min a 6000 g. O sobrenadante foi precipitado com etanol comercial (2X o volume do extrato obtido). O precipitado, constituído pela xiloglucana (XG), foi filtrado, seco a 25°C e apresentou 36% de rendimento em massa, em relação à massa dos cotilédones moídos.

### 4.2 ORIGEM DO CIMENTO, ADITIVOS, REAGENTES E OUTROS MATERIAIS DE CONSUMO

Amostra de cimento (C) Portland com a especificação Poty (CPP) foi doada pela empresa CIMESA – Cimento Sergipe S/A (Laranjeiras-SE), pertencente ao grupo VOTORANTIM. O superplastificante MURAPLAST® FK49B (mistura de lignosulfonatos, naftalenos e melaminas) (TABELA 1) foi adquirido no comércio de Curitiba-PR, o retardante (R) (composição não fornecida) foi doado pelo CENPES (Petrobras-RJ). O reagente Folin Ciocalteu foi adquirido da marca SAL-R®. O boroidreto de sódio, tetraborato de sódio deca-hidratado, hidróxido de sódio ou de

potássio, éter etílico, etanol, iodo e iodeto de potássio, nitrito de sódio, cloreto de sódio, fenol, ácido sulfúrico, sulfato de cobre, todos com a especificação P.A., foram da marca Merck®. As membranas de acetato de celulose para ultrafiltração foram adquiridas da marca MILLIPORE®.

**TABELA 1** - ESPECIFICAÇÕES DO ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE MURAPLAST FK49B

Parâmetros	Unidade	Muraplast FK49B
Massa específica	g/cm <sup>3</sup>	1,19
Dosagem recomendada	%	0,2 a 3,0
Aspecto	-	Líquido
Cor	-	castanho escuro
pH	-	8,0

#### 4.3 PROTOCOLOS DE PREPARO DE SOLUÇÕES E/OU PASTAS CONTENDO AMIDO, BORATO E/OU XILOGLUCANA

A xiloglucana (XG) (5 ou 10 g.L<sup>-1</sup>) foi submetida à solubilização em água destilada e agitação constante, por 15-16 horas, a 25°C.

O amido (AM) (25 ou 50 g.L<sup>-1</sup>) foi disperso em água destilada, sob agitação constante, por 30 minutos, a 25°C.

As misturas entre a xiloglucana (XG) (5 ou 10 g.L<sup>-1</sup>) e o amido (AM) (20 ou 40 g.L<sup>-1</sup>) foram realizadas através da solubilização prévia de ambos, em água, na concentração desejada, seguida da mistura das soluções, que permaneceu em agitação por 20 minutos, a 25°C.

Às amostras foi adicionado boroidreto de sódio (0,1 ou 0,2 g.L<sup>-1</sup>) e, após agitação, o pH de todos os sistemas foi corrigido para 12 com solução de hidróxido de sódio aquoso (40%, v/v). Uma massa de tetraborato de sódio (7 ou 14 g. L<sup>-1</sup>) foi adicionada para obter o sistema ternário ou o binário em presença de borato.

#### 4.4 ANÁLISES PARA A CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DOS POLISSACARÍDEOS OU DOS MATERIAIS

##### 4.4.1. Determinação de açúcar total e proteínas

As determinações de açúcar total foram realizadas quantitativamente pelo método fenol-ácido sulfúrico segundo DUBOIS *et al.* (1956) usando glucose ou uma mistura de glucose, xilose e galactose numa proporção de 4:3:1 (m/m), respectivamente como padrão; 1 mL da solução a dosar contendo de 10 a 70 µg de carboidrato foram colocados num tubo. Adicionando-se 1 mL de uma solução aquosa de fenol a 5% e agitando-se. Em seguida adicionou-se 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Misturou-se e deixou-se repousar por 20 min a uma temperatura de 25-30°C. Brancos contendo água e padrões são tratados da mesma forma. As leituras foram feitas em espectrofotômetro, contra água em 490 nm. As concentrações foram calculadas a partir dos padrões.

As proteínas foram determinadas com base no método de BRADFORD (1976), que se baseia no princípio da formação de um complexo pela ligação entre o corante Coomassie e a proteína. A sensibilidade do método permite variar de 1 a 100 mg de proteína. Dissolveram-se 100 mg de Coomassie Brilliant Blue G-250 em 50 mL de etanol (95% v/v). Adicionou-se 100 mL de ácido fosfórico 85% e completou-se o volume com água Milli Q até 1 L. Filtrou-se em filtro de papel Whatman nº 1 e armazenou-se a 4°C. Misturou-se 10 µL de extrato cru de proteínas com 790 µL de água e 200 µL do reagente de Bradford. Deixou-se em repouso por 5 min. e leu-se em absorbância a 595 nm. Como controle, fez-se uma curva padrão, usando várias concentrações de BSA (1 µg/mL - 500 µg/mL). Usou-se estoque de 1 mg/mL de BSA para preparar a curva padrão.

#### 4.4.2. Determinação da composição monossacarídica

A determinação da composição monossacarídica foi realizada pela hidrólise, redução e acetilação. Para tal, inicialmente, amostras de xiloglucanas (XG) foram solubilizadas em água Milli Q e após a solubilização completa adicionou-se o mesmo volume de ácido trifluoracético (TFA)  $2 \text{ mol.L}^{-1}$  (ALBERSHEIM *et al.*, 1967; SELVENDRAN; MARCH; RING, 1979; HARRIS; MORRISON; DACOMBE, 1995). Em seguida, as soluções ácidas foram mantidas a  $100^{\circ}\text{C}$  por 5 h. O ácido foi evaporado e o material lavado e evaporado várias vezes com água.

Em seguida à hidrólise foi feita a redução com boroidreto de sódio por aproximadamente 16 h. As amostras foram tratadas com resina LEWATIT – S – 100 ( $\text{H}^{+}$ ) e separadas por filtração. As soluções foram, então, evaporadas e lavadas várias vezes com metanol até a secura.

Os alditóis foram acetilados com o sistema anidrido acético e piridina, por 15 h. A reação foi interrompida pela adição de gelo moído. Os acetatos de alditol foram extraídos com clorofórmio, lavados várias vezes com solução aquosa de  $\text{CuSO}_4$  (5%), evaporados e redissolvidos em clorofórmio para a análise por cromatografia de fase gasosa - CG (SAWADEKER; SLONEKER; JEANES, 1965), em cromatógrafo HP modelo 5890 Série 2, com detector (flame ionization detector - FID) e injetor a  $250^{\circ}\text{C}$  e coluna capilar OV-225 a  $220^{\circ}\text{C}$ , utilizando nitrogênio como gás de arraste.

#### 4.4.3 Determinação da homogeneidade e da massa molar

##### 4.4.3.1 Refratometria da xiloglucana (XG)

O índice de refração (RI) das amostras solubilizadas em solução de nitrito de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , contendo 200 ppm de azida de sódio ( $\text{NaN}_3$ ) e filtradas em membranas de  $0,45 \mu\text{m}$ , foi determinado em refratômetro diferencial, modelo WATERS 2410, em comprimento de onda de 546 nm, utilizando-se concentrações entre 1,0 e  $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ . A análise do índice de refração em função da concentração

forneceu uma constante, para a xiloglucana (XG) em estudo, o  $dn/dc$ , que é uma constante utilizada no cálculo da massa molecular.

#### 4.4.3.2 Análise da xiloglucana (XG) por cromatografia de permeação em gel (GPC) acoplada aos detectores de índice de refração (RI) e de espalhamento de luz (LS)

As soluções aquosas da xiloglucana (XG) a  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  foram filtradas através de membranas de acetato de celulose da marca Millipore, com diâmetro médio dos poros de  $0,22 \mu\text{m}$ . Injetou-se, então,  $0,5 \text{ mL}$  de amostra no cromatógrafo de gel permeação, contendo colunas Ultrahydrogel de 2000, 500, 250 e 120, de  $7,8 \text{ mm} \times 30 \text{ cm}$ , acopladas a um refratômetro diferencial, modelo WATERS 2410 e a um detector de espalhamento de luz multiângulo (MALLS) à  $632,8 \text{ nm}$ , modelo DAWN DSP-F, WYATT TECHNOLOGY, o qual promove uma leitura do espalhamento de luz que é captado em diferentes intensidades, por diferentes ângulos que variam de 26 a 163 graus, e que permitem a determinação da massa molar (WYATT, 1993). Como eluente utilizou-se solução de nitrito de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  contendo 200 ppm de azida de sódio, com fluxo controlado de  $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$

#### 4.4.3.3 Determinação da homogeneidade e raio hidrodinâmico ( $R_h$ ) da amostra de amido (AM) por espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Para tal análise, as amostras de amido (AM) foram solubilizadas em solução aquosa de  $\text{NaOH } 0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ , filtradas em membranas de nylon com poros de  $0,45 \mu\text{m}$  e analisadas a  $25^\circ\text{C}$ , em equipamento BROOKHAVEN INSTRUMENTS, equipado com goniômetro BI-200SM, fotomultiplicador e autocorrelator digital BI-9010AT e fonte de luz laser de He ( $632,8 \text{ nm}$ ).

#### 4.4.4 Determinação do teor de amilose no amido (AM)

A amostra de amido AM e o padrão de amilose (AE) foram primeiramente deslipidificadas utilizando extração em refluxo com éter etílico fervente por 5 horas. Após a remoção dos lipídeos, as amostras foram secas a 100°C (AOAC, 1995). O conteúdo de amilose foi, então, determinado pelo o método de CHRASTIL (1987) utilizando padrões de amilose (AE) e amilopectina (AA) da marca SIGMA® em misturas de amilose (AE) (100, 80, 70, 50, 40, 20, 0%, m/m). A equação da reta obtida foi utilizada para determinar o conteúdo de amilose (AE) das amostras.

#### 4.4.5 Determinação do volume hidrodinâmico ( $V_h$ ) das amostras de polissacarídeos

Para a determinação das curvas de viscosidade dinâmica, a xilogucana (XG) foi solubilizada em solução de  $\text{NaNO}_2$  0,1 mol.L<sup>-1</sup> e o amido em solução de KOH 0,1 mol.L<sup>-1</sup> na concentração entre 0,5 - 2 g.L<sup>-1</sup>. As análises, com controle de temperatura, foram efetuadas utilizando um banho circulante HAAKE DC30 e as medidas de viscosidade em Reômetro HAAKE RS-600, com os sensores CP60/2º Ti ou DG 43 Ti.

Pelo gráfico que representa a equação de Huggins (HUGGINS, 1942) (EQUAÇÃO 1), foi possível obter a viscosidade intrínseca  $[\eta]$  pela extrapolação da viscosidade reduzida ( $\eta_{\text{red}}$ ) a uma concentração limite tendendo a zero ( $C \rightarrow 0$ ).

$$\eta_{\text{red}} = [\eta] + K_h \cdot [\eta]^2 C \quad (\text{EQUAÇÃO 1})$$

sendo que

$\eta_{\text{red}}$  é a viscosidade reduzida

C é a concentração da solução

$[\eta]$  é a viscosidade intrínseca

$K_h$  é a constante de Huggins



A constante de Huggins ( $K_h$ ) foi determinada pelo gráfico utilizado para a obtenção da viscosidade intrínseca, no qual o coeficiente angular representa o valor de  $K_h[\eta]^2$ .

#### 4.4.6 Determinação da concentração crítica das amostras de polissacarídeos

O valor da concentração crítica das amostras solubilizadas, como descrito em 4.4.5, foi obtido graficamente pela relação do log da viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ ) como função do log da concentração  $\times [\eta]$  (parâmetro de recobrimento). Pela inclinação da reta foi possível identificar a transição dos regimes semi-diluído para diluído.

#### 4.4.7 Determinação do teor de água adsorvida no amido (AM) e na xiloglucana (XG)

O teor de umidade foi determinado segundo a AOAC (1995), utilizando-se um aparelho de análise termogravimétrica NETZSCH TG 209, acoplado a um analisador térmico NETZSCH TASC 414/3, com massa de 1 mg acondicionada em microcadinhos de alumínio. Todas as análises foram mantidas sob atmosfera de oxigênio, em fluxo de 10 mL.min<sup>-1</sup> e pressão atmosférica. A perda de água de superfície foi considerada como a perda de massa, observada em uma rampa de aquecimento de 8°C min<sup>-1</sup>, utilizando o intervalo de temperatura de 25 a aproximadamente 90°C.

A perda total de água foi normalizada para 100% de massa a 200°C, devido à umidade residual presente.

#### 4.4.8 Determinação do grau de hidratação do amido (AM)

O ensaio foi feito usando uma solução aquosa a 0,5% (m/v) de amido (AM) que foi centrifugada a 700 g, por 15 minutos, a 25°C. O volume do sobrenadante

indicou o volume de água adsorvida na amostra (LEACH; MCCOWEN; SCHOCH, 1959).

#### 4.4.9 Caracterização do amido (AM) por difração de raios-X

As análises de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro SHIMADZU, XRD-6000, com radiação Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0,15418$  nm) operando a 40 kV e 30 mA e a uma velocidade de varredura de 1 $^{\circ}$ .min $^{-1}$  de 5 a 45 em  $2\theta$ .

#### 4.4.10 Caracterização do amido (AM), da xiloglucana (XG) e dos complexos com íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por espectroscopia de ressonância nuclear magnética (RMN)

Os espectros de RMN foram obtidos em equipamento da marca BRUKER, modelo DRX 400, série AVANCE, com frequência do  $^1\text{H}$  em 400 MHz, do  $^{13}\text{C}$  em 100,62 MHz e do  $^{11}\text{B}$  em 128,37 MHz. Para as análises de RMN  $^1\text{H}$ , se faz a troca dos hidrogênios das hidroxilas por deutério e pela solubilização da amostra em  $\text{D}_2\text{O}$ , seguida de congelamento e liofilização. Esse processo foi repetido, no mínimo, 3 vezes. Os espectros foram obtidos no intervalo de aquisição de 4 s e intervalo entre os pulsos de 1 s, sendo realizadas no mínimo 16 aquisições, com espectro de resolução de 16 K.

De acordo com as amostras, quanto à solubilidade e viscosidade, as análises foram realizadas a uma temperatura de 23, 30 ou 70 $^{\circ}\text{C}$ , utilizando  $\text{D}_2\text{O}$  como solvente e acetona como padrão interno para RMN de  $^{13}\text{C}$  ( $\delta$  30,2) e  $^1\text{H}$  ( $\delta$  2,224). Para as análises de RMN de  $^{11}\text{B}$ , foi utilizada uma solução de boroidreto de sódio em  $\text{D}_2\text{O}$  a 0,15 mol.L $^{-1}$  como padrão externo ( $\delta$  0,0).

#### 4.4.11 Caracterização do comportamento reológico do amido (AM), da xiloglucana (XG) e da mistura amido-xiloglucana (AM/XG) em presença de íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por medidas em sistema rotacional e oscilatório

As análises de tensão e de viscosidade dinâmica, assim como as de viscosidade dinâmica complexa, foram feitas em reômetro HAAKE, modelo RS 150 ou RS 600, usando os sensores CP60/2º Ti, PP35, PP20 e DG43 Ti, dependendo das viscosidades das amostras. A manutenção ou variação de temperatura nas análises foi efetuada utilizando o banho circulante HAAKE DC 30. Quando se efetuou a varredura de temperatura o óleo mineral foi aplicado sobre toda a borda da placa para impedir a evaporação. A tensão utilizada nas varreduras de frequência (0,01 – 10 Hz) é referente à região viscoelástica linear, com 2% de deformação. O reômetro foi conectado a um microcomputador para o controle e registro da aquisição de dados usando o programa RHEOWIN. Os experimentos foram feitos em triplicata.

O preparo das amostras para as medidas pelos ensaios reológicos foi seguido o proposto no item 4.3.

Os dados experimentais obtidos foram avaliados matematicamente de acordo com os modelos de Herschel-Bulkley (EQUAÇÃO 2), da Lei das Potências (EQUAÇÃO 3) ou de Bingham (EQUAÇÃO 4):

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^{\eta_p} \text{ (EQUAÇÃO 2)}$$

em que

$\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),

$\tau_0$  é a tensão de escoamento (Pa),

$\eta_p$  é a viscosidade plástica de Bingham (Pa.s),

$\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ),

K é o coeficiente de consistência (Pa.s $^{\eta}$ ).

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \text{ (EQUAÇÃO 3)}$$

em que

$\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),

$K$  é o coeficiente de consistência (Pa.s<sup>n</sup>),

$\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>),

$n$  é o índice de comportamento de fluxo do líquido (adimensional).

$$\tau - \tau_0 = \eta_p \dot{\gamma} \text{ (EQUAÇÃO 4)}$$

em que

$\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),

$\tau_0$  é a tensão de escoamento (Pa),

$\eta_p$  é a viscosidade plástica de Bingham (Pa.s),

$\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>),

Observa-se que os modelos que consideram a tensão inicial como o de Herschel-Bulkley e Bingham são usados para fluidos que só iniciam o processo de escoamento quando a tensão de cisalhamento aplicada supera uma tensão inicial que é própria de cada material (STEFFE, 1996).

Todos os resultados foram tratados usando o programa ORIGINPRO 7.5 (Origin Laboratório Corporações, Miliampère, EUA), a fim de obter os parâmetros reológicos ( $\tau_0$ ,  $n$ ,  $K$  e  $\eta$ ) e o estatístico ( $R^2$ ).

Os valores de  $R^2$  (coeficiente de correlação) foram determinados para avaliar o bom ajuste dos resultados experimentais nos modelos aplicados.

#### 4.5 PROTOCOLO DE DESENVOLVIMENTO DAS PASTAS COM CIMENTO PORTLAND TIPO POTY CONTENDO OU NÃO OS ADITIVOS (PLASTIFICANTE (P) E RETARDANTE (R))

O processo de preparo das misturas contendo o cimento Portland tipo Poty seguiu as recomendações da norma ABNT-NBR 9826 (1993), para ensaio a 27°C. Os parâmetros utilizados no desenvolvimento das pastas são mostrados na TABELA 2.

**TABELA 2** - PARÂMETROS DOS COMPONENTES USADOS NO DESENVOLVIMENTO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY (ABNT-NBR 9826)

Parâmetro	Valor
Relação água/cimento (a/C)	0,43
Peso específico (lb/gal) (1 lb/gal = 99,7633 kg/m <sup>3</sup> )	15,85
Rendimento (pé <sup>3</sup> pasta/pé <sup>3</sup> cimento) (1 pé <sup>3</sup> = 0,0283169 m <sup>3</sup> - 28,32 litros)	1,14

A quantidade de pasta preparada foi, sempre, de 600 mL, com um fator água/cimento de 0,43, sendo adicionados 0,5% do superplastificante (P), 0,1% de polissacarídeo (AM/T e/ou AM/XG/T) em relação à massa de cimento (~790 g) e 0,5% do retardante (R). Os aditivos foram previamente solubilizados em água destilada e, após adicionou-se do restante do volume de água num total de aproximadamente 340 g. Todos os materiais sólidos foram misturados em um saco plástico, enquanto todos os componentes líquidos foram colocados no copo de uma batedeira com misturador de palhetas (CHANDLER ENGINEERING MODEL 3060 CONSTANT SPEED MIXER). O cimento foi colocado dentro da batedeira com auxílio de um funil, e permaneceu a 4000 rpm por 50 segundos e depois, sem interrupção, a 12000 rpm por mais 35 segundos. Posteriormente, a pasta foi homogeneizada em banho-maria a 27°C, por cerca de 20 minutos, com rotação de 250 rpm.

De acordo com os parâmetros acima indicados, a composição usada em cada sistema encontra-se descrita na Tabela 3.

**TABELA 3** - COMPOSIÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY

Sistema	C (g)	R (g)	P (g)	Água (g)	Biopolímero (g)		T (g)
					AM	XG	
B	395	-	-	171	-	-	-
C/P	395	-	1,98	171	-	-	-
C/P/R	395	0,99	0,99	171	-	-	-
C/AM/T/P	395	-	1,98	171	0,39	-	0,0027
C/AM/T/P/R	395	0,99	0,99	171	0,39	-	0,0027
C/AM/XG/T/P	395	-	1,98	171	0,31	0,08	0,0027
C/AM/XG/T/P/R	395	0,99	0,99	171	0,31	0,08	0,0027

B = Controle (Branco); C = Cimento; P = Plastificante; R = Retardante; AM = Amido; XG = Xilogucana; T = Tetraborato de sódio

#### 4.6 CARACTERIZAÇÃO DAS PASTAS COM CIMENTO PORTLAND TIPO POTY CONTENDO OU NÃO OS ADITIVOS

##### 4.6.1 Através de medidas reológicas

Após a homogeneização iniciou-se a realização dos ensaios das pastas por reologia rotacional para a obtenção das curvas de fluxo e de viscosidade em função do tempo e/ou temperatura, utilizando os equipamentos e sensores descritos em 4.4.11.

A pasta controle branco (B) foi confeccionada sem utilização do aditivo superplastificante (P), do polissacarídeo (AM/T ou AM/XG/T) e do retardante (R).

Os dados experimentais foram avaliados matematicamente de acordo com o modelos da Lei das Potências (EQUAÇÃO 3) ou de Bingham (EQUAÇÃO 4) descritos em 4.4.11.

Todos os resultados foram tratados usando o programa ORIGINPRO 7.5 (Origin Laboratório Corporações, miliampère, EUA), a fim obter os parâmetros reológicos ( $\tau_0$ ,  $n$ ,  $K$  e  $\eta$ ) e o estatístico ( $R^2$ ).

Os valores de  $R^2$  (coeficiente de correlação) foram obtidos para avaliar o bom ajuste dos resultados experimentais nos modelos aplicados.

#### 4.6.2 Análises mecânico-dinâmicas (DMA)

As análises mecânico-dinâmicas foram realizadas em equipamento NETZSCH® DMA 242C com o objetivo de determinar as características de cura das diversas pastas de cimento, como o tempo de pega e a temperatura máxima que a pasta atinge. As pastas de cimento, logo depois de homogeneizadas, foram colocadas dentro da cavidade do porta-amostra (PI6704806-4), em volume aproximado de 3,8 mL.

Durante o processo de enrijecimento, uma carga conhecida foi transmitida à amostra, por intermédio de uma ponta de prova, sendo a sua deformação medida e registrada de forma gráfica e contínua. Pelo fato da amostra de cimento ensaiada ser fluida, ao receber a força compressiva transmitida pela superfície achatada da haste, sofre deslocamento vertical para cima junto às bordas da mesma originando, também, uma tensão de cisalhamento. Optou-se por escolher o método de compressão pelo fato da área sujeita ao esforço de compressão ser maior que aquela sujeita ao esforço de cisalhamento. As pastas frescas foram analisadas durante um período de 10 h, sobre a quais foi aplicada uma frequência de 1 Hz, força dinâmica de 0,05 N e temperatura ajustada a 25°C (modo isoterma) (GARCIA, 2007). Para as análises, foi adotado o SOFTWARE DMA ANALYSIS VERSÃO 2001 para determinar o módulo de elasticidade ( $E'$ ) e os valores do fator de perda ou coeficiente de molhabilidade ( $\tan \delta$ ) (PI0700998-4).

Após o período de ensaio, a pasta endurece no porta-amostras.

#### 4.7 ENSAIOS NA PASTA DE CIMENTO ENDURECIDA

##### 4.7.1 Moldagem dos corpos de provas

Os corpos de prova (CPs) foram moldados com o intuito de avaliar a resistência mecânica à compressão axial simples e à tração na flexão. A sua moldagem seguiu as recomendações da ABNT-NBR5738 (2003) para resistência à compressão axial e resistência à tração na flexão.

#### 4.7.2 Resistência à tração na flexão

As determinações foram realizadas aos 3, 7 e 28 dias pelo ensaio de resistência à tração na flexão em 4 pontos. Corpos de provas (CPs) prismáticos foram carregados simetricamente em duas seções, tendo as outras duas seções como apoio até a ruptura. Para isso, foram seguidas as recomendações da ABNT-NBR12816 (1993).

#### 4.7.3 Resistência à compressão axial simples

Para a determinação da resistência à compressão axial, foram seguidas as recomendações da ABNT-NBR7215 (1996). Os CPs foram submetidos à ruptura aos 3, 7 e 28 dias após a moldagem.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA

#### 5.1.1 Composição química das amostras de polissacarídeos

Na TABELA 4 são apresentados os teores de açúcar total e de proteínas das amostras de amido (AM) e xiloglucana (XG) além da composição monossacarídica da xiloglucana (XG). O baixo teor de proteína determinado para o amido (AM) demonstrou coerência com relação ao dado de literatura que relaciona baixo valor para a espécie silvestre (1,5%), enquanto valores superiores (4,5%) são encontrados para espécies de mandioca geneticamente modificadas (NASSAR, 2005, 2006).

**TABELA 4** – VALORES DE AÇÚCAR TOTAL, PROTEÍNAS E COMPOSIÇÃO MONOSSACARÍDICA DO AMIDO (AM) E DA XILOGLUCANA (XG)

Polissacarídeo	Açúcar Total (%) <sup>a</sup>	Proteínas (%) <sup>b</sup>	Relação molar da composição monossacarídica <sup>c</sup>
Amido (AM)	85,8	1,2	
Xiloglucana (XG)	87,6	3,1	Glc:Xyl:Gal 3,4:2,8:1

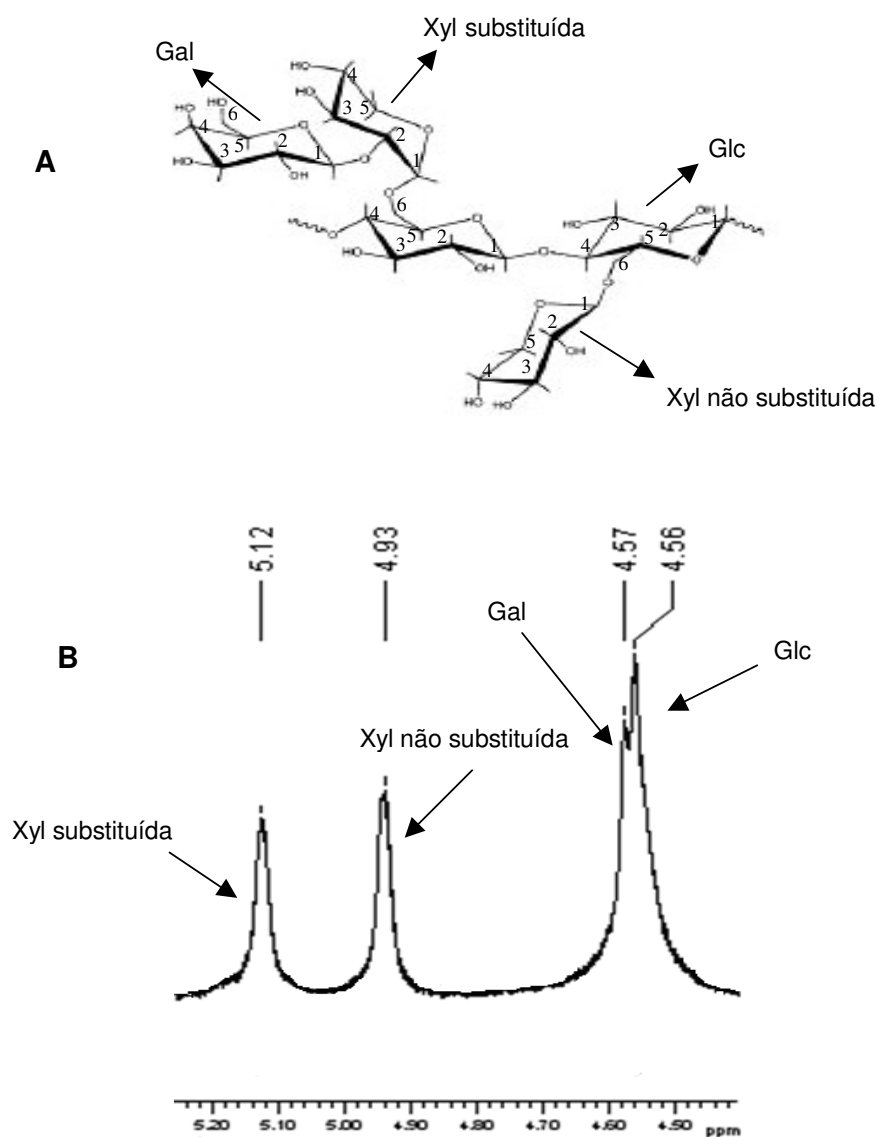
<sup>a</sup> Método de DUBOIS *et al.* (1956)

<sup>b</sup> Método de BRADFORD (1976)

<sup>c</sup> por GC

Com relação à composição em monossacarídeos, o resultado para relação entre as unidades componentes da xiloglucana (XG), mostrou a maior resistência das unidades de  $\beta$ -D-Glc à hidrólise ácida, em razão do menor teor após a redução e conversão em acetato de alditol. A melhor quantificação dessas unidades se deu através do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (FIGURA 7), no qual a relação molar entre as unidades foi calculada pelas áreas dos deslocamentos observados a  $\delta$  4,56 ppm ( $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>); 5,12 - 4,93 ppm ( $\alpha$ -D-Xyl)<sub>p</sub> substituída e não substituída, respectivamente) e

4,57 ppm ( $\beta$ -D-Gal<sub>p</sub>). A partir destes dados, obteve-se a relação de 4:3:1 para Glc:Xyl:Gal, respectivamente. Esses resultados, assim como os de carboidratos totais, foram similares aos encontrados para outras XG de sementes de jatobá de outras regiões do país, utilizando as mesmas metodologias para as análises (LIMA *et al.*, 1993, 1996; MARTIN *et al.*, 2003; FREITAS *et al.*, 2003, 2005).



**FIGURA 7** – (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA PARCIAL DE XILOGLUCANA DE SEMENTES; (B) ESPECTRO DA REGIÃO ANOMÉRICA DA XILOGLUCANA DE SEMENTES DE JATOBÁ (*H. courbaril*), POR RMN DE  $^1\text{H}$ , A 30°C EM  $\text{D}_2\text{O}$   
 FONTE: PARA (A) COVIELLO, 2007

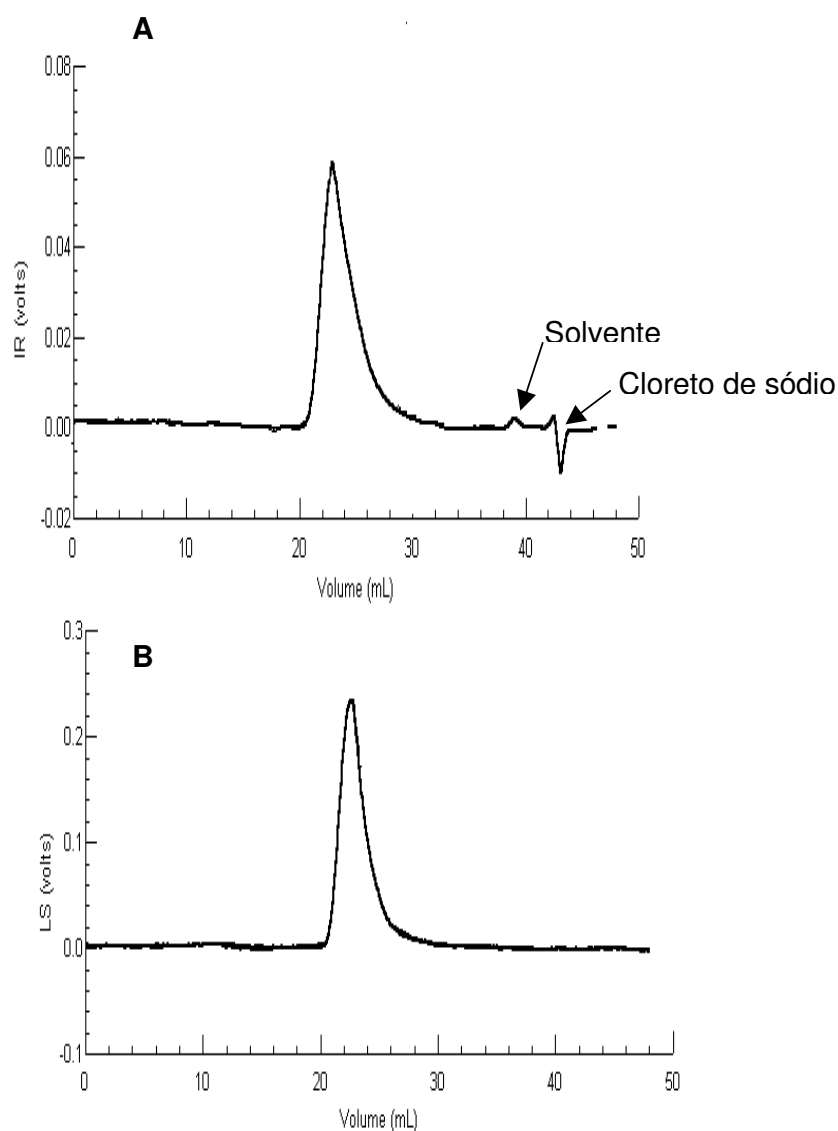
As análises de açúcar total e de proteínas apresentadas na TABELA 4 permitiram a classificação dos biopolímeros como glicoproteína. As quais são moléculas que consistem de uma ou mais cadeias de glicosídeos, ligadas covalentemente a um núcleo protéico, especialmente encontradas na matriz extracelular. O baixo teor determinado para proteínas indicou que a centrifugação para essa xiloglucana (XG) foi um processo eficiente de remoção de moléculas não covalentemente ligadas, uma vez que, para as mesmas sementes, a xiloglucana (XG) bruta apresentou aproximadamente 6% de proteínas (FREITAS *et al.*, 2005).

O teor de amilose obtido para a amostra de amido (AM), após a deslipidificação com éter etílico utilizando a curva padrão do método de Chrastil (1987), foi de 18,0% ( $\pm 3$ ). O que demonstrou pequena diferença na quantificação entre o resultado fornecido pela CORN (17%) e o aqui determinado, embora possivelmente diferentes métodos de extração e análise tenham sido utilizados entre as análises. Essa confirmação não pode ser efetuada pelo não fornecimento pela Corn quanto à metodologia por eles empregada.

O conteúdo de amilose da amostra de amido aqui estudada pode ser correlacionado, por exemplo, com o trabalho de Whistler e Bemiller (1997), que citaram 17% de amilose para o amido de mandioca, mas 28% para o amido de milho comum. Freitas (2005) encontrou 22% para o amido de cará, enquanto outros autores como Mcpherson e Jane (1999) encontraram 29% e Hoover e Vasanthan (1994), 27%. Por outro lado, Gunaratne e Hoover (2002) detectaram 28,5 e 19,8% nos amidos de cará e mandioca, respectivamente; enquanto Mali *et al.* (2002) e Alves, Silva e Grossmann (1999) encontraram 30% para o amido de cará. Essas diferenças na quantificação podem ser explicadas por diferenças do local e condições de plantio, principalmente para os amidos de cará e mandioca, e aos diferentes métodos de extração de lipídeos e de determinação de amilose utilizados nos trabalhos citados (MALI *et al.*, 2002).

5.1.2 Determinação da homogeneidade da xiloglucana (XG) por cromatografia por gel permeação (GPC) acoplada aos detectores de índice de refração (RI) e de difusão de luz (LS); e do amido através de medida de difusão de luz em sistema dinâmico (DLS)

Nas FIGURAS 8 encontra-se o perfil de eluição da amostra de xiloglucana (XG) por cromatografia de permeação em gel (GPC) acoplada aos detectores de índice de refração (RI) (FIGURA 8A) e de espalhamento de luz (LS) (FIGURA 8B).



**FIGURA 8** - PERFIL DE ELUIÇÃO POR CROMATOGRAFIA DE GEL PERMEÇÃO (GPC) DA AMOSTRA DE XILOGLUCANA (XG). (A) PERFIL PELO DETECTOR ÍNDICE DE REFRAÇÃO (RI) E (B) POR ESPALHAMENTO DE LUZ (LS)

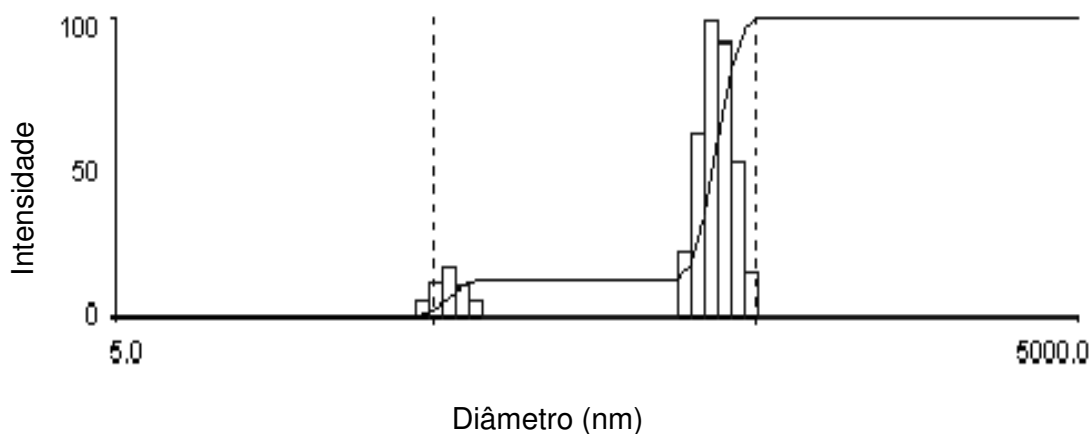
Pela análise dos valores de RI em diferentes concentrações, foi obtido um  $dn/dc$  de 0,148. O perfil por GPC-LS mostrou que o processo de purificação parcial por centrifugação foi eficiente, já que se observou uma única banda de eluição cromatográfica (FIGURA 8B).

O valor determinado da massa molar foi de  $1,34 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$  e o grau de polidispersão de aproximadamente 1,4. A  $M_w$  obtida está dentre as de maior massa molar, quando relacionada às determinadas para outras xiloglucanas (XG) de sementes de jatobá colhidas em outras regiões do Brasil, cujos valores estão no intervalo de  $3,4 \cdot 10^5 - 2,2 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$  (LIMA *et al.*, 1993 ; MARTIN *et al.*, 2003 ; FREITAS *et al.*, 2005).

Os dois picos que aparecem entre os volumes de 35-45 mL, no perfil obtido pelo detector de índice de refração, correspondem à saída do solvente e algum sal presente na amostra (provavelmente cloreto de sódio), respectivamente. O perfil obtido também serviu para caracterizar a amostra como polidispersa, a semelhança de outras acima relatadas (FIGURA 8A).

Por difusão de luz em sistema dinâmico, o amido, apresentou partículas com diâmetros aproximados entre 55-76 e 357-388 nm e, portanto, com  $R_h$  de 27,5-38 e 178,5-194 nm (FIGURA 9). Esses resultados correspondem às moléculas de amilose e amilopectina, respectivamente. Essa interpretação foi efetuada de acordo com a literatura na qual foram relatados menores valores de diâmetro e  $R_h$  para a amilose (ROGER *et al.*, 1999).

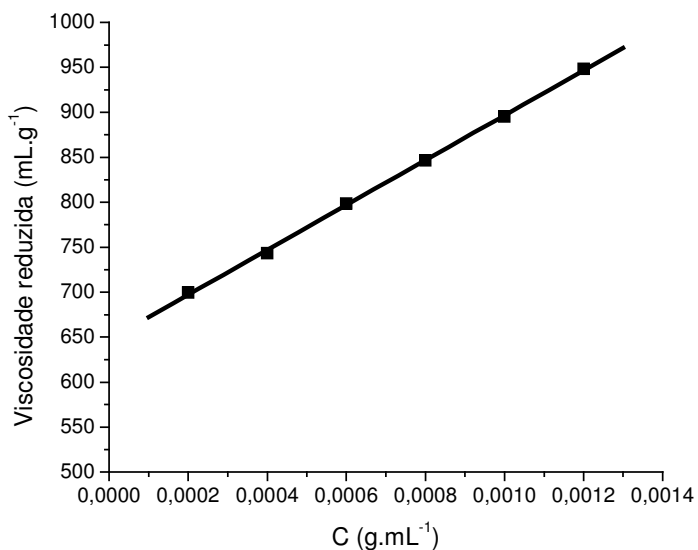
Levando-se em conta a área da intensidade dos picos, a percentagem de amilose foi calculada como sendo de aproximadamente 16% e, portanto, muito similar à encontrada pelo método de CHRASTIL (1987).



**FIGURA 9** - PERFIL DE INTENSIDADE DE ESPALHAMENTO DE LUZ EM MODO DINÂMICO, PARA A DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO E DO TAMANHO DOS POLISSACARÍDEOS PRESENTES NA AMOSTRA DE AMIDO SOLUBILIZADA EM SOLUÇÃO DE NaOH 0,3 mol. L<sup>-1</sup>

#### 5.1.3 Determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ e da concentração crítica ( $C^*$ ) da xiloglucana (XG) e do amido (AM)

A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  da xiloglucana (XG) foi obtida pela extrapolação à concentração nula, no gráfico da viscosidade reduzida *versus* concentração (FIGURA 10). O valor obtido para  $[\eta]$ , utilizando solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>2</sub> como

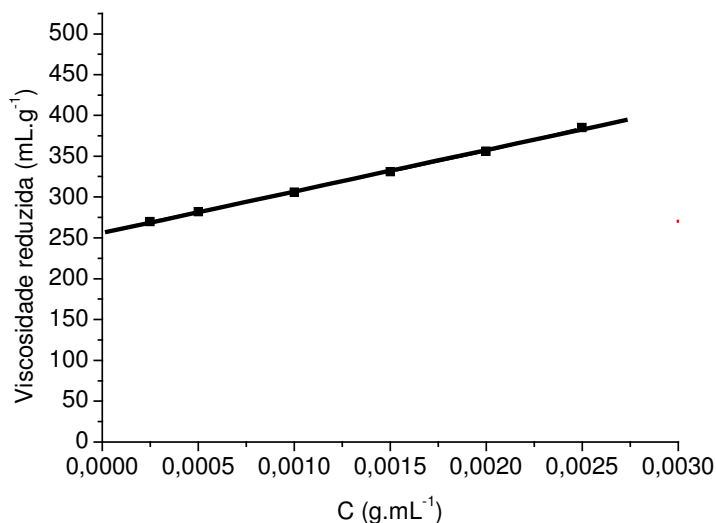


**FIGURA 10** – VISCOSIDADE REDUZIDA *VERSUS* CONCENTRAÇÃO DA XILOGLUCANA (XG) EM SOLUÇÃO 0,1 mol.L<sup>-1</sup> DE NaNO<sub>2</sub>

solvente da xiloglucana, foi de  $648 \text{ mL.g}^{-1}$ . Esse resultado foi correlacionado com o volume hidrodinâmico de uma molécula isolada (MORRIS *et al.*, 1981; GIDLEY *et al.*, 1991). Na literatura, os resultados desse parâmetro oscilam entre 522 e  $1054 \text{ mL.g}^{-1}$  para xiloglucanas (XG) de sementes de jatobá de outras regiões do Brasil, solubilizadas na mesma solução (FREITAS *et al.*, 2005). Portanto, o valor encontrado para o polissacarídeo isolado de sementes colhidas em Natal - RN, está dentro dos descritos em trabalhos anteriores para xiloglucanas (XG) da mesma espécie.

O resultado obtido para a constante de Huggins ( $K_h$ ) foi 0,59 em solução de  $\text{NaNO}_2$ ; e, na literatura, pode variar entre 0,3 e 0,8, sendo dependente da rigidez da molécula e do sistema termodinâmico. A constante de Huggins diminui em bons solventes e aumenta quando as interações intermoleculares aumentam (MILAS, 1991). Valores superiores a 0,8 da constante de Huggins indicam que o solvente utilizado não é adequado para a amostra. Assim, nesse caso mencionado, o solvente interage pouco com a macromolécula e o contato polímero-polímero é mais provável, fazendo com que o novelo macromolecular se encolha. A cadeia encolhida oferece menos resistência hidrodinâmica (resistência ao fluxo) e, portanto, essa solução apresenta menor viscosidade do que uma solução contendo uma cadeia estendida de mesma massa molecular (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Então, no presente trabalho a solução de nitrito de sódio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  proporcionou boa solubilização das moléculas de xiloglucana (XG), facilitada pela interação polímero/solvente já que o valor de  $K_h$  se apresentou dentro da faixa recomendada.

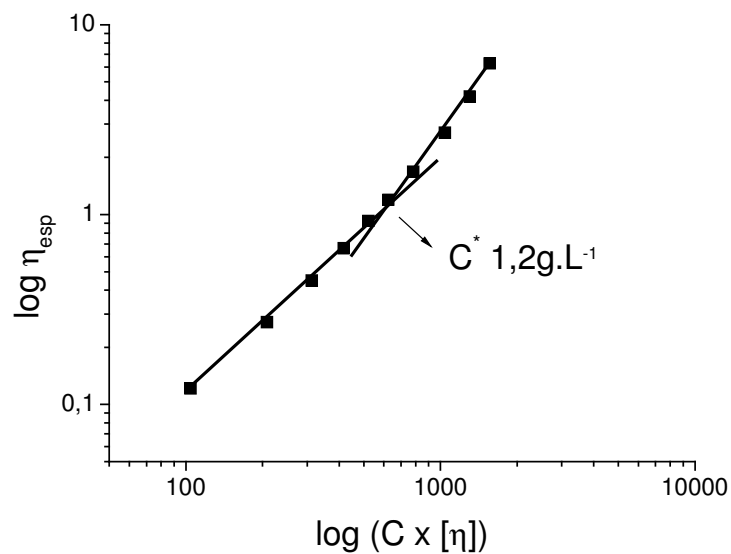
Na caracterização da viscosidade intrínseca para o amido (AM), usando solução de  $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$  de KOH como solvente, foi possível determinar o volume hidrodinâmico da amostra ( $V_h$ ). O valor encontrado para  $[\eta]$  foi de  $256 \text{ mL.g}^{-1}$  (FIGURA 11) e para o da constante de Huggins ( $K_h$ ) de 0,67. O resultado da constante de Huggins indica que as moléculas de amilose e amilopectina não estão agregadas sob essas condições de solubilização, portanto, a solução de KOH foi um bom solvente para essa amostra. O valor do volume hidrodinâmico está relacionado ao inchamento por hidratação das moléculas e, em relação aos dados da literatura,  $V_h$  corresponde a  $\sim 180 \text{ mL.g}^{-1}$  (VALLES-PÀMIES *et al.*, 1997). Assim, o valor encontrado em nosso trabalho confirmou a presença de polímeros com alta massa molar e bom grau de hidratação.



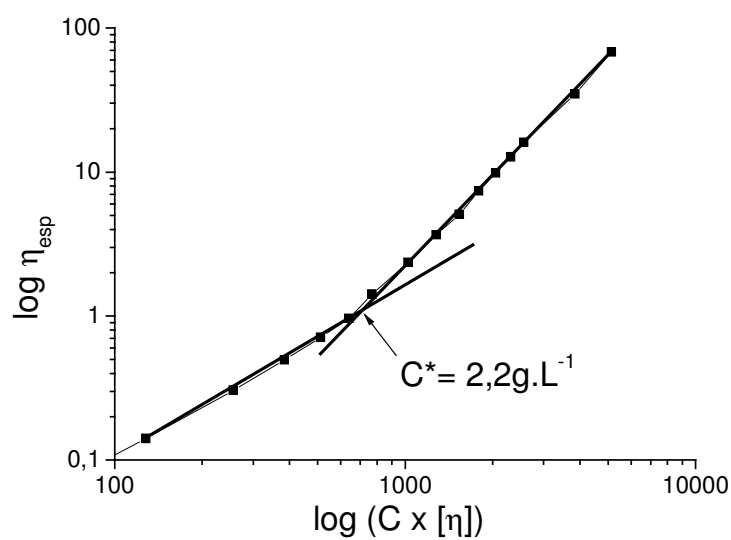
**FIGURA 11** – VISCOSIDADE REDUZIDA *VERSUS* CONCENTRAÇÃO PARA A DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA DO AMIDO (AM) EM SOLUÇÃO DE KOH 0,15 mol.L<sup>-1</sup>

Com o intuito de avaliar a concentração de regime no qual as interações intermoleculares podem conduzir à geleificação, um experimento conveniente é o de examinar a dependência da viscosidade específica em função da concentração *versus* o volume hidrodinâmico. O valor da concentração crítica ( $C^*$ ), que corresponde ao limite da passagem do regime diluído para o semidiluído, determinado foi de 1,2 g.L<sup>-1</sup> para a xiloglucana (XG) (FIGURA 12) e de 2,2 g.L<sup>-1</sup> para a amostra de amido (AM) (FIGURA 13) a 25°C. Esses resultados foram obtidos para as amostras dispersas em solução 0,1 mol.L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>2</sub> para a xiloglucana (XG), e de 0,15 mol.L<sup>-1</sup> KOH para o amido (AM), indicando que acima dessas concentrações as amostras estarão agregadas. Os valores numéricos obtidos também confirmaram que os componentes de cada amostra têm massa molar elevada.





**FIGURA 12** - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA ( $C^*$ ) DA AMOSTRA DE XILOGLUCANA (XG) EM SOLUÇÃO DE  $\text{NaNO}_2$  0,1 mol.  $\text{L}^{-1}$ , 25°C

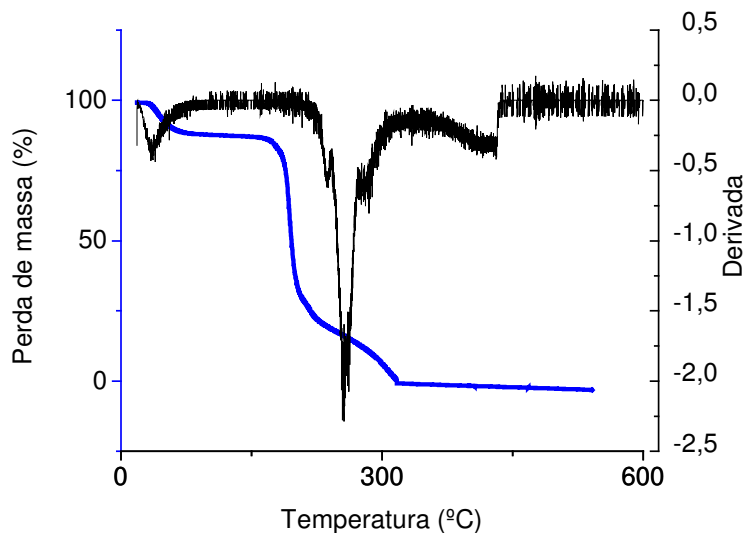


**FIGURA 13** - DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO CRÍTICA ( $C^*$ ) DA AMOSTRA DE AMIDO (AM) EM SOLUÇÃO DE  $\text{KOH}$  0,15 mol.  $\text{L}^{-1}$ , 25°C

#### 5.1.4 Determinação do teor de água adsorvida/absorvida das amostras de polissacarídeos (AM, XG) e da hidratação do amido (AM)

A análise térmica (TG) (FIGURA 14) foi utilizada para quantificar a perda de água absorvida na superfície, também conhecida como teor de umidade, cujo valor foi de 12,7% para o amido (AM) (primeiro evento, entre 20-90°C). A evaporação das moléculas de água que estão presentes no ambiente intermolecular ocorreu entre 88-159°C (segundo evento), e a perda de massa final entre 295-458°C (terceiro evento) foi, principalmente, atribuída aos fenômenos de combustão.

Em geral, a decomposição de polissacarídeos tem início à 200°C. O primeiro evento foi atribuído a perda de água da estrutura do polissacarídeo (água absorvida). O segundo e o terceiro estágio de decomposição ocorreram em função da depolimerização com formação de água, CO e CH<sub>4</sub>, portanto, temperaturas elevadas não são indicadas, pois há severa degradação térmica do amido. O teor de cinzas encontrado correspondeu a aproximadamente 0,4%.



**FIGURA 14** - CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA DA AMOSTRA DE AMIDO (AM) EM EQUIPAMENTO TG 209, ACOPLADO A UM ANALISADOR TÉRMICO TASC 414/3, AMBOS DA NETZSCH. AS ANÁLISES FORAM SOB FLUXO DE O<sub>2</sub> A 10 mL.min<sup>-1</sup>, TAXA DE AQUECIMENTO 8°C.min<sup>-1</sup>

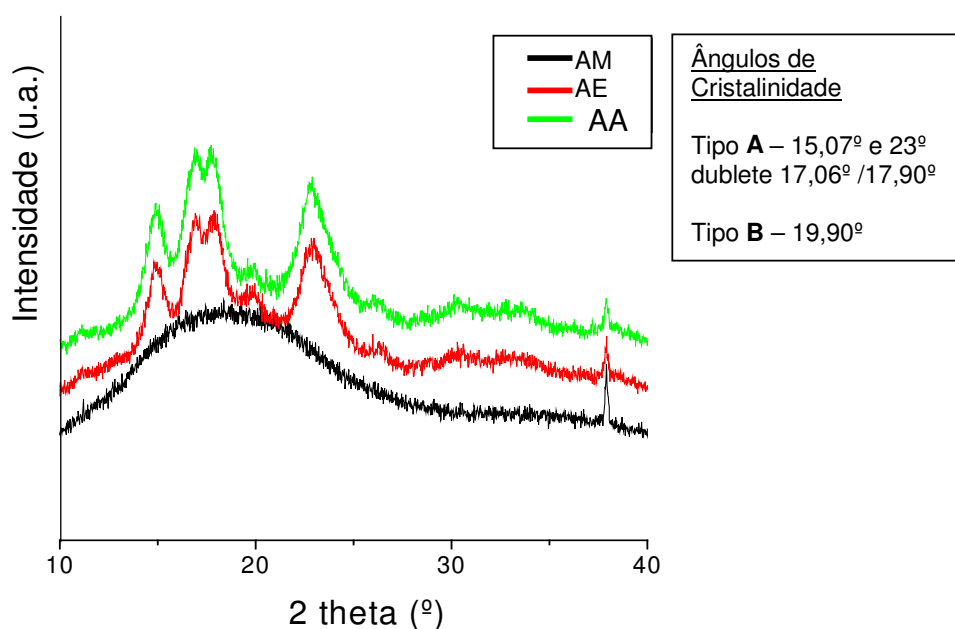
Para a xiloglucana (XG), o teor de umidade encontrado nas mesmas condições experimentais foi de 11,2% e o de cinzas foi de 1,1%. Esses resultados

estão em concordância com dados relatados na literatura (FREITAS, 2000; FREITAS *et al.*, 2005).

Os graus de intumescimento e de solubilidade do amido (AM) foram determinados como sendo 80% (m/v), o qual exibiu uma boa correlação entre o processo industrial de modificação (pré-gelatinização), e conduziu a uma boa hidratação da amostra.

#### 5.1.5 Caracterização do amido (AM) por difração de raios-X

Nos difratogramas de raios-X (FIGURA 15), a análise comparativa da amostra de amido (AM) com os padrões de amilose (AE) e de amilopectina (AA) (SIGMA®) revelaram a ausência de cristalinidade para o amido, justificada pelo tratamento físico ao qual a amostra foi submetida industrialmente, ou seja aquecimento e gelatinização (pré-gelatinização).



**FIGURA 15** - ANÁLISES POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA AMOSTRA DE AMIDO (AM) E DE PADRÕES DE AMIOSE 80 (AE) E AMILOPECTINA (AA), REALIZADAS EM DIFRATÔMETRO SHIMADZU, XRD-6000

Nos difratogramas de raios-X obtidos para as amostras padrão, três distâncias interlamelares de difração são associadas com a cristalinidade (YUAN *et al.*, 2007; HUANG *et al.*, 2007) foram observadas. Assim, de acordo com o polimorfismo apresentado por amidos nativos, as amostras dos padrões apresentaram perfis de cristalinidade do tipo “A” com fortes reflexões em  $2\theta$  próximas a  $15^\circ$  e  $23^\circ$  e um dublete a  $16^\circ$  e  $17^\circ$ . A presença de cristalinidade do tipo “B” foi revelada pela difração  $2\theta$  a cerca de  $20^\circ$  (IMBERTY *et al.*, 1988).

Nos grânulos de amido nativo, as ligações de hidrogênio intra e intermolecular são as responsáveis pela estrutura cristalina altamente ordenada das amostras padrões (XU *et al.*, 2004).

De acordo com Ratnayake e Jackson (2007), a transição de fase dos amidos ocorre em três estágios, durante o processo de gelatinização, e os seguintes eventos acontecem:

(1) a absorção de água pelos grânulos, facilitando a mobilidade na região amorfa (amilose);

(2) as cadeias de amido na região amorfa se rearranjam freqüentemente, formando novas interações intermoleculares;

(3) com aumento do efeito hidrotérmico, o polímero torna-se mais móvel e perde suas interações intermoleculares e a estrutura granular. A energia absorvida pelos grânulos não somente funde a estrutura cristalina, mas facilita rearranjos ou a formação de novas interações a baixa temperatura antes da gelatinização. Um novo rearranjo de ligações com diferentes estabilidades é formado durante o processo de re-ordenamento estrutural, o qual depende do tipo de amido. Portanto, novas propriedades podem advir dessa modificação e, permitem melhor compreender, o porquê do tratamento industrial a que a amostra nativa foi submetida.

#### 5.1.6 Caracterização do amido (AM), da xiloglucana (XG) e dos complexos com íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por espectroscopia de ressonância nuclear magnética (RMN)

Na FIGURA 16B, estão mostrados os deslocamentos obtidos para o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da xiloglucana (XG). Na região dos carbonos anoméricos, os sinais

em  $\delta$  104,30, 102,24, 98,89 e 98,73 ppm correspondem, respectivamente, ao C-1 das unidades de  $\beta$ -D-Gal<sub>p</sub>, ao C-1 das unidades de  $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>, e os dois em campo mais alto, ao C-1 de unidades de  $\alpha$ -D-Xyl<sub>p</sub> não substituída e substituída, respectivamente, conforme a estrutura parcial apresentada do oligossacarídeo da Figura 16A.

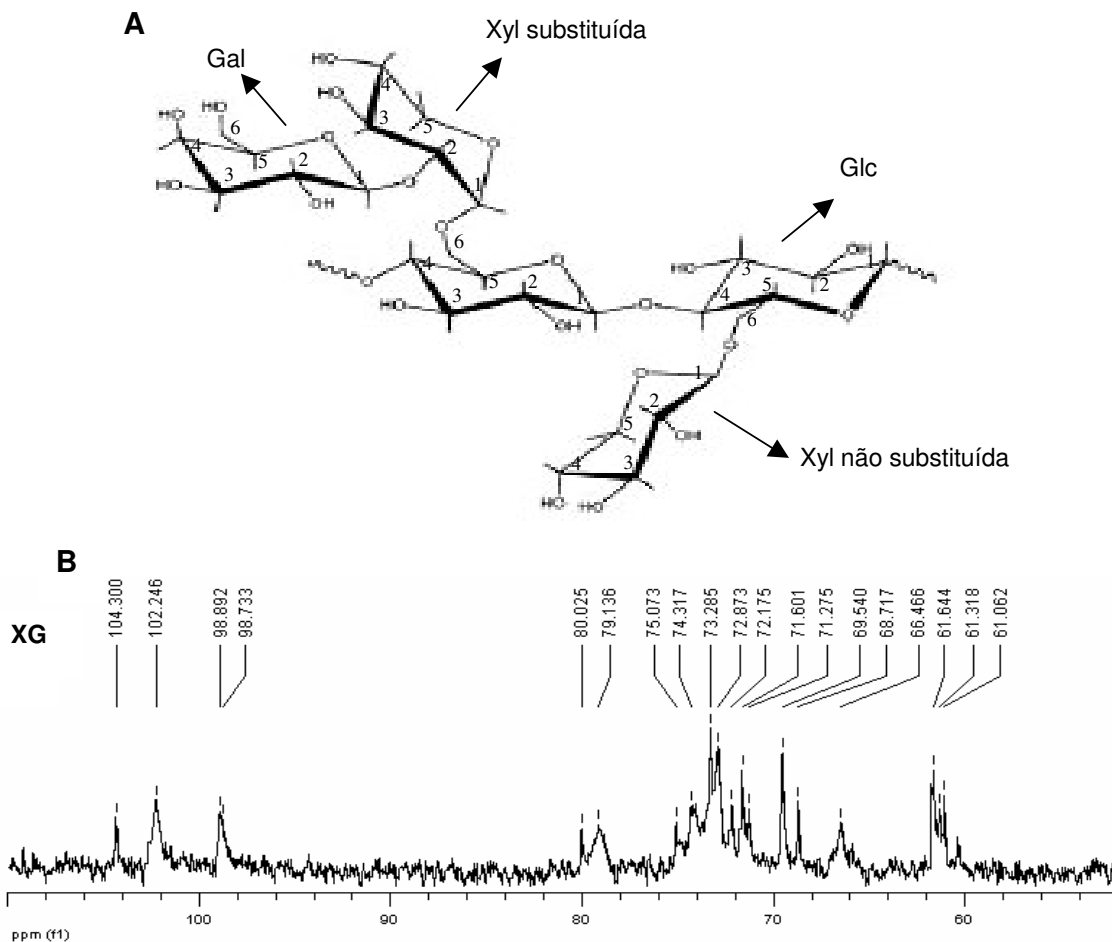
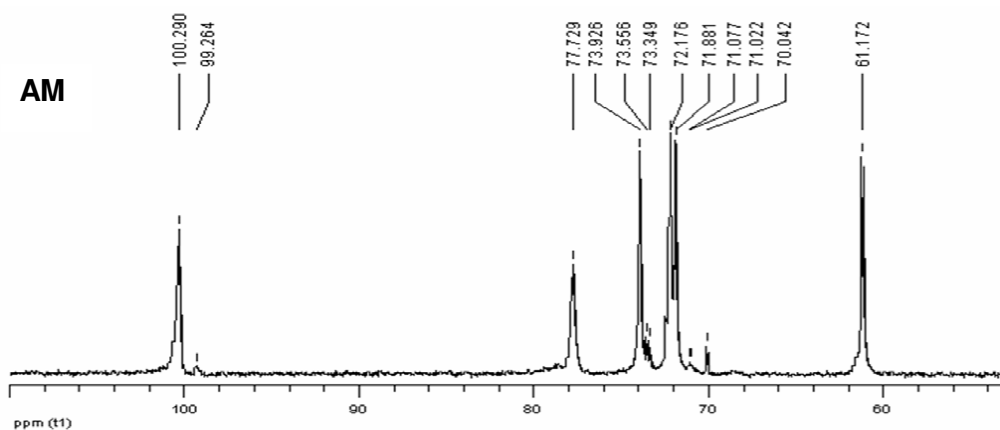


FIGURA 16 - (A) REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA PARCIAL DA XILOGLUCANA DE SEMENTES; (B) ESPECTRO DE RMN  $^{13}\text{C}$  DA XILOGLUCANA DE SEMENTES DE JATOBÁ (*H. courbaril*), COLHIDAS EM NATAL – RN, EM  $\text{D}_2\text{O}$  A  $30^\circ\text{C}$

FONTE: PARA (A) COVIELLO, 2007

Foram identificados, na Figura 14B, os sinais de  $\delta$  66,46 pertencente ao C-6 de unidades de  $\beta$ -D-Glc<sub>p</sub>,  $\delta$  61,64 e 61,34 pertencentes ao C-5 das unidades de  $\alpha$ -D-Xyl<sub>p</sub>, e  $\delta$  61,02 das unidades de C6  $\beta$ -D-Gal<sub>p</sub>. Deslocamentos entre  $\delta$  80,02 - 68,71 correspondem aos outros carbonos da estrutura da XG. Todos esses assinalamentos foram feitos com base nos sinais obtidos por YORK *et al.* (1993) para o oligossacarídeo XXLG (onde X representam as unidade de Xyl, L a de galactose e G a de Glc), uma vez que é esse o oligômero presente em maior quantidade na XG em estudo (BUCKERIDGE, 1997; FREITAS *et al.*, 2005).

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  da amostra de AM (FIGURA 17), verificou-se a presença de sinais em campo alto a  $\delta$  100,29 e 99,64 ppm, correspondentes aos carbonos anoméricos (C-1) de  $\alpha$ -D-Glc<sub>p</sub> substituídos em ligação glicosídica (1 $\rightarrow$ 4) e (1 $\rightarrow$ 6), respectivamente. O C-4 apresentou deslocamento à  $\delta$  77,73 ppm, enquanto os sinais a  $\delta$  73,92, 72,17 e 71,88 ppm foram atribuídos aos C-3, C-2 e C-5 das unidades de  $\alpha$ -D-Glc<sub>p</sub>. Finalmente, os deslocamentos a  $\delta$  70,04 e  $\delta$  61,17 foram atribuídos ao C-6 substituído e não substituído, respectivamente (WANGSAKAN *et al.*, 2004; MATHEW e ABRAHAM, 2007, FREITAS, 2005).



**FIGURA 17** - ESPECTROS DE RMN  $^{13}\text{C}$  DO AMIDO (AM) a 50 g.L<sup>-1</sup> (D<sub>2</sub>O, pH 12, 23°C)

Para a amostra de AM (25 g.L<sup>-1</sup>) com 7 g.L<sup>-1</sup> de íons borato (25AM/7T) (FIGURA 18), não houve nenhuma mudança significativa no espectro em relação ao do sistema 25AM. Assim, pode-se sugerir que existam dificuldades no

estabelecimento de complexo intra ou inter molecular para os componentes do amido, tendo sido observado, para o sistema 25AM/7T apenas pequenos deslocamentos entre 0,2-0,3 ppm, correspondentes aos C-2, C-4 e C-6.

Para os sistemas de amido (AM) contendo a xiloglucana (XG) mais os íons borato (T) (AM/XG/T) (FIGURA 18) houve um deslocamento e alargamento significativo dos sinais, mudança essa associada à viscosidade e à modificação na mobilidade das moléculas. Assim, a provável complexação de grupos hidroxila anteriormente livres da xiloglucana (XG) ( $\delta$  61,06, FIGURA 16) causou um deslocamento de 1,85 ppm para campo mais baixo, de 1,66 ppm correspondente à hidroxila de C-6 de unidades  $\beta$ -Gal<sub>p</sub> ligada ao íon borato, e um deslocamento para campo mais alto, correspondente à hidroxila de C-6 de unidades  $\alpha$ -Gal<sub>p</sub> (de  $\delta$  61,06 para  $\delta$  59,39).

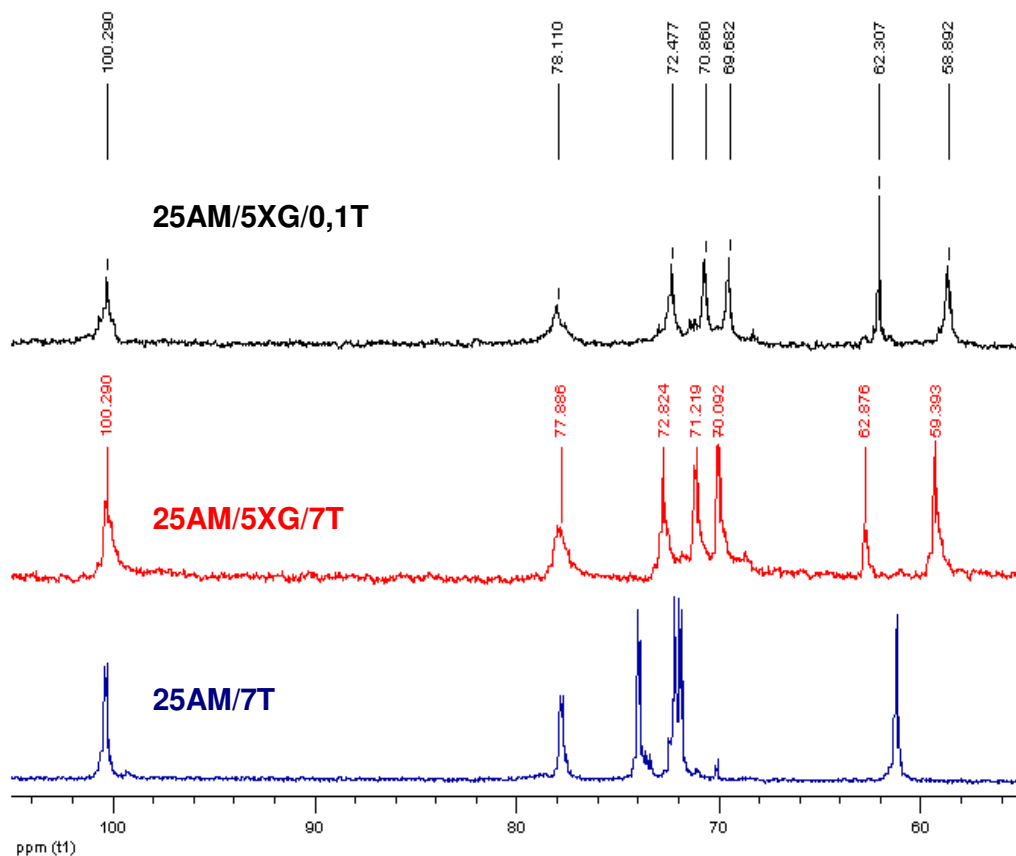


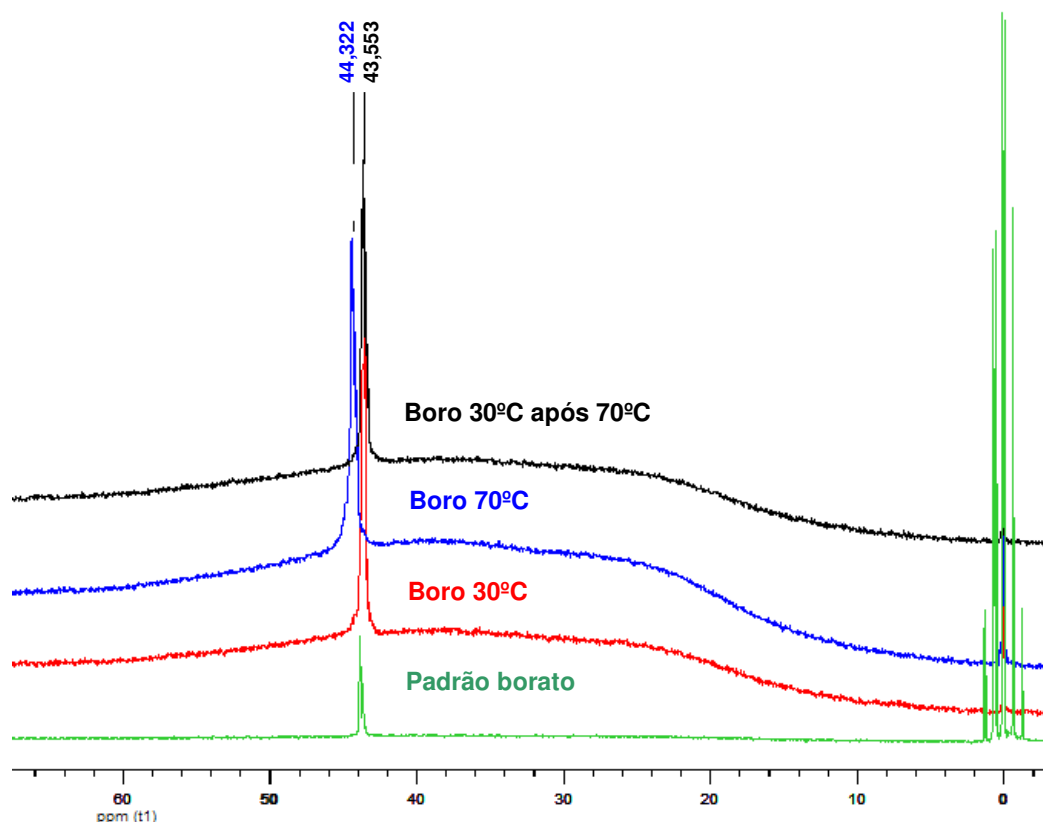
FIGURA 18 - ESPECTROS DE RMN <sup>13</sup>C DOS SISTEMAS COM BORATO: 25AM/7T, 25AM/5XG/7T E 25AM/5XG/0,1T (D<sub>2</sub>O, pH 12, 23°C)

Por outro lado, as ressonâncias dos carbonos adjacentes foram deslocadas em 1 ppm para campo mais baixo ( $\delta$  71,88 para  $\delta$  72,82, ver alargamento de sinal). Com essa justificativa, o novo sinal a  $\delta$  62,87 poderia ser atribuído ao C-6 de unidades de  $\beta$ -D-Gal<sub>p</sub> e o  $\delta$  59,39, ao C-6 de  $\alpha$ -D-Glc<sub>p</sub> complexadas com os íons borato. Essa interpretação foi baseada em estudo efetuado recentemente por Amaral *et al.* (2008) utilizando unidades de ribose como modelo para a complexação com o íon borato. Em relação aos outros carbonos internos, ainda não foi possível fazer qualquer outra atribuição de sinais.

A reação de complexação intramolecular nas unidades de galactose também pode originar sistemas contendo quatro ou cinco elementos, dependendo da posição onde ocorre essa complexação, ou seja, respectivamente, entre C-6 e C-4 ou entre o C-6 e C-3. Assim, essas possibilidades de refinamento das ligações envolvidas poderão ser futuramente determinadas por análise de RMN bidimensional ( $^{13}\text{C}/^{11}\text{B}$ ).

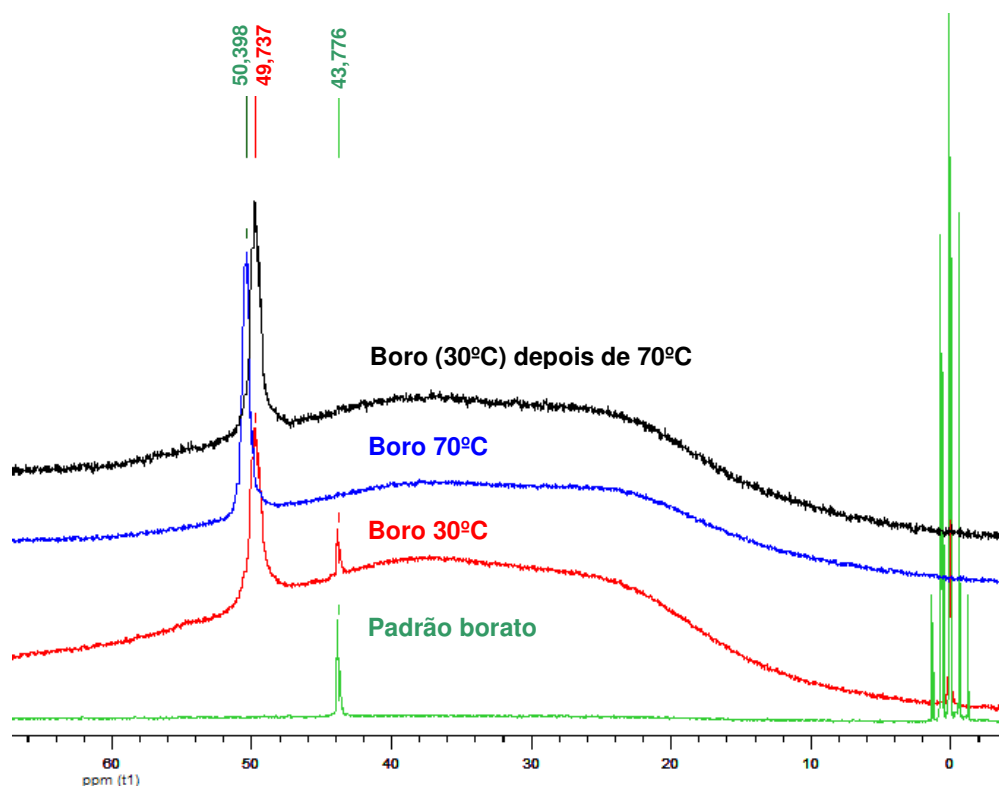
Os espectros de RMN  $^{11}\text{B}$  contribuíram para melhor identificar qual dos dois polissacarídeos apresentou a capacidade de melhor complexação com o íon borato. A avaliação foi efetuada com um padrão de íons preparado em D<sub>2</sub>O, cujo deslocamento de sinal a 30°C ocorreu a  $\delta$  43,55 (FIGURA 19).





**FIGURA 19** - ESPECTRO RMN  $^{11}\text{B}$  DO SISTEMA AM/T E DO PADRÃO DE BORATO EM  $\text{D}_2\text{O}$ , pH 12, A DIFERENTES TEMPERATURAS

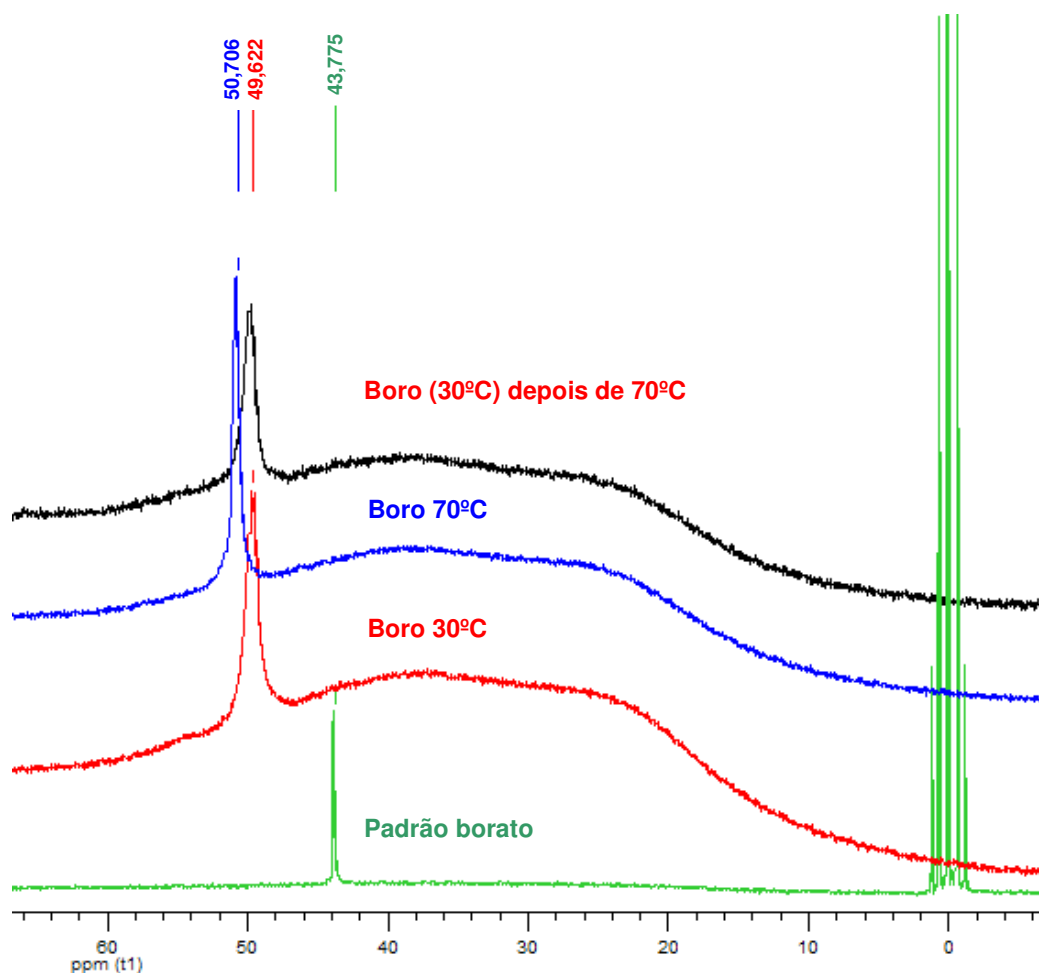
Para o sistema AM/T foi observado um mesmo deslocamento a  $\delta$  43,66 ppm correspondente ao borato livre. Mas, quando o sistema foi submetido ao aquecimento ( $70^\circ\text{C}$ ), ocorreu um alargamento e deslocamento do sinal para campo mais baixo em cerca de 0,6 ppm. Todavia, após resfriamento até  $30^\circ\text{C}$ , nenhuma alteração de deslocamento foi observada em relação ao espectro do material de origem. Portanto, é possível que mais interações tenham ocorrido em função da melhor solubilidade do borato nessa temperatura ( $60$ - $70^\circ$ ), e na qual as moléculas do amido adquiriram a forma estendida.



**FIGURA 20** - ESPECTRO RMN  $^{11}\text{B}$  DO PADRÃO DE BORATO E DO SISTEMA 5XG/7T EM  $\text{D}_2\text{O}$ , pH 12, A DIFERENTES TEMPERATURAS

Para o sistema 5XG/7T, houve um deslocamento de 6,0 ppm para campo mais baixo em relação ao padrão (FIGURA 20). À medida que o complexo foi aquecido, observou-se deslocamento para campo mais baixo ( $\delta$  50,38 ppm) e, quando ao sistema a  $30^\circ\text{C}$  foram adicionados mais íons borato, houve o aparecimento de excesso desse íon, que porém desapareceu após o aquecimento e resfriamento ( $70\text{--}30^\circ\text{C}$ ). Também houve alargamento da base e deslocamento de sinal de  $\delta$  0,6 ppm para campo mais alto quando o sistema voltou à temperatura inicial ( $30^\circ\text{C}$ ). Com esse comportamento, pode-se sugerir que diferentes tipos de complexos poderiam estar se formando em diferentes temperaturas. Isso explicaria as alterações de viscoelasticidade observadas nas varreduras de temperatura (página 90). A adição em excesso de íons borato a  $30^\circ\text{C}$  também mostrou que mais íons poderiam ser adicionados, uma vez que foi observado o desaparecimento do sinal de boro não ligado após o aquecimento.

Para o sistema híbrido ternário 20AM/5XG/7T, observou-se um deslocamento a  $\delta$  49,62 ppm (FIGURA 21) que, com o aquecimento, se deslocou para campo mais baixo  $\delta$  50,70 ppm e ficou mais intenso .



**FIGURA 21** - ESPECTRO RMN  $^{11}\text{B}$  DO PADRÃO DE BORATO E DO SISTEMA 20AM/5XG/7T EM  $\text{D}_2\text{O}$ , pH 12 A DIFERENTES TEMPERATURAS

Martin *et al.* (2003), quando avaliaram a interação de íons borato com uma xiloglucana extraída da mesma espécie, porém, isolada de procedência diferente (SP), verificaram que a complexação ocorreu pelas unidades de galactose. E, para tal comprovação, foi usado como referência um padrão de metil- $\beta$ -D-galactopiranosídeo complexado com íon borato.

Para o sistema 20AM/5XG/7T, mesmo com mais adição de borato, não houve aparecimento desse íon em excesso a 30°C (FIGURA 21), confirmando que mais íons poderiam ser incorporados ao compósito. Analisando esse sistema com diferentes temperaturas, houve o aparecimento de uma amostra ora mais viscosa (maior alargamento de sinal), ora mais líquida (menor alargamento). Também houve deslocamento de sinal a cada tratamento térmico e aumento da intensidade do sinal do boro complexado na estrutura tridimensional do sistema. Uma observação interessante foi verificada no experimento realizado a 60°C após a adição de mais íons borato: foi observado um deslocamento de sinal para campo mais alto ( $\delta$  49,14), em relação aos efetuados a 30°C ( $\delta$  49,62) ou a 70°C ( $\delta$  50,70).

Com os resultados, pode-se sugerir que, no processo de aquecimento, ocorreram mudanças conformacionais associadas à formação de diferentes tipos de complexos. A 60°C, também se observou a maior intensidade referente ao deslocamento do sinal do complexo.

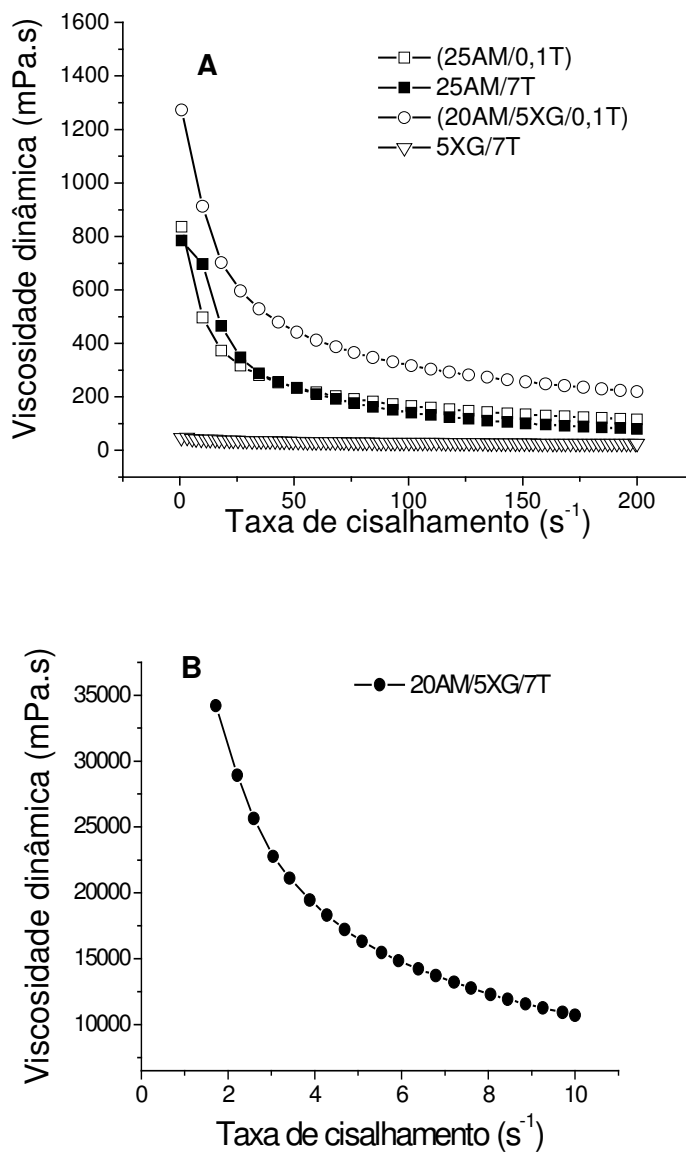
#### 5.1.7 Caracterização do comportamento reológico do amido (AM), da xiloglucana (XG) e da mistura amido-xiloglucana (AM/XG) em presença de íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por medidas em sistema rotacional

Nas curvas de viscosidade dos sistemas contendo íons borato em soluções aquosas a pH 12 (FIGURA 22), até uma taxa de cisalhamento de 200 s<sup>-1</sup>, observou-se que os sistemas 25AM/T, independentemente da concentração do íon (0,1 g.L ou 7 g.L), mostraram caráter não newtoniano pseudoplástico. A presença de um excesso de ânions borato também não alterou significativamente este perfil, que mostrou um rearranjo das moléculas no sentido do fluxo, para altas taxas de cisalhamento.

O sistema 5XG/7T apresentou comportamento newtoniano e um pseudoponto de ruptura (GIBOREAU; CUVELIER; LAUNAY, 1994) que sugere a formação de agregados a baixas taxas de cisalhamento (< 25 s<sup>-1</sup>) e, portanto, com um comportamento típico de suspensão.

O perfil das curvas de viscosidades do sistema AM/T a 25gL<sup>-1</sup> (25AM/7T) em função do tempo, taxa de cisalhamento de 10-200-10 s<sup>-1</sup>, indicou comportamento

tixotrópico, ou seja, diminuição da viscosidade em função do tempo, o qual pode estar associado a tixotropia (géis podem ser desfeitos por forças de cisalhamento e são reduzidos a líquidos sendo chamados géis tixotrópicos), com conseqüente diminuição de ligações de hidrogênio-polissacarídeo-água e de viscosidade.



**FIGURA 22** - CURVAS DE VISCOSIDADE DOS SISTEMAS A 25 g.L<sup>-1</sup> DE AMIDO/BORATO (25AM/7T), XILOGLUCANA/BORATO (5XG/7T) E AMIDO/XILOGLUCANA/BORATO (20AM/5XG/7T), EFETUADAS EM REÔMETRO HAAKE RS600 A 25°C E pH 12

Mas, o sistema, 20AM/5XG/7T, apresentou anti-tixotropia, que de acordo com Barnes *et al.* (1989), poderia ser descrito como um rearranjo das partículas, produzindo uma melhor organização do sistema e o conseqüente aumento da viscosidade, portanto não pode ser analisado em altas taxas de cisalhamento em função do efeito Weissenberg (1950) (FIGURA 22B). O efeito Weissenberg, no caso de polímeros, ocorre pelo deslocamento do material para o centro e conseqüentemente o fluído sobe pelo sensor. Ocorre porque, o fluxo tangencial anelar do polímero causa uma tensão extra na direção tangencial ao fluxo quando comparada com a tensão na direção radial. Havendo assim uma diferença entre tensão radial e tangencial. Esta diferença é responsável pela tendência do fluído subir pelo sensor e pelo aumento na pressão com o decréscimo do raio.

A melhor análise do comportamento reológico dos sistemas gerados foi obtida quando modelos matemáticos foram aplicados (TABELA 5). Neste sentido, valores de  $R^2$  superiores a 0,96 (96% de correlação) indicaram um bom ajuste à equação.

Para os sistemas 25AM, 25AM/7T e 5XG/7T, dois intervalos de taxa de cisalhamento foram considerados para os cálculos e para avaliação do comportamento reológico: o modelo Lei das Potências ( $\tau = K \dot{\gamma}^n$ ), entre  $5-100 \text{ s}^{-1}$ , e o modelo de Bingham ( $\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$ ), para taxas de cisalhamento maiores que  $100 \text{ s}^{-1}$ . Essas condições foram estabelecidas porque não se pode aplicar o modelo da Lei das Potências para taxas de cisalhamento menores que  $5 \text{ s}^{-1}$  ou maiores que  $100 \text{ s}^{-1}$  (RAO, 1995).

**TABELA 5 - PARÂMETROS REOLÓGICOS DOS SISTEMAS 25AM, 25AM/7T, 25AM/5XG/7T, E 5XG, pH 12, AVALIADOS PELA EQUAÇÃO DA LEI DAS POTÊNCIAS, BINGHAN E HERSCHEL-BUCKLEY**

Amostra	$R^2$	$\tau_0$ (Pa)	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n (adim)	$\eta_p$ (Pa.s)
25AM <sup>1</sup>	0,9979	-	1,4384	0,5359	-
25AM/7T <sup>1</sup>	0,9749	-	2,0485	0,3915	-
25AM/7T <sup>2</sup>	0,9871	10,7266	-	-	0,0139
5XG/7T <sup>1</sup>	0,9998	-	0,0663	0,8253	-
5XG/7T <sup>2</sup>	0,9998	0,7863	-	-	0,0795
20AM/5XG/7T <sup>1</sup>	-	-	-	-	-
20AM/5XG/7T <sup>2</sup>	0,9596	20,5533	-	-	0,1184
20AM/5XG/7T <sup>3</sup>	0,9993	27,7621	23,1685	0,5372	-

<sup>1</sup> Lei das potências ( $\tau = K \dot{\gamma}^n$ )

<sup>2</sup> Bingham ( $\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$ )

<sup>3</sup> Herschel-Buckley ( $\tau - \tau_0 = K \dot{\gamma}^n$ )

Para o sistema 20AM/5XG/7T, o modelo da Lei das Potências não foi satisfatório e foi então substituído pelo modelo de Herschel-Buckley ( $\tau - \tau_0 = K \dot{\gamma}_p^n$ ). Valores do índice de comportamento (n) menores que 1 mostraram que todos os sistemas têm um comportamento pseudoplástico. O sistema 25AM mostrou baixo índice de consistência (K) com relação ao 25AM/7T e menor pseudoplasticidade. Assim, a presença do sal modifica o comportamento do fluxo no sistema 25AM/7T, produzindo um material com melhor pseudoplasticidade e consistência mais elevada (K). Essas características podem ser atribuídas à remoção de algumas moléculas de água pela introdução do sal, que promoveu a melhor interação entre as cadeias polissacarídicas. O sistema 20AM/5XG/7T resultou em um material com alto valor de  $\tau_0$  (27,7621 Pa) e maior K (23,1685 Pa.s) em relação aos outros sistemas. Nesse caso, a presença de ligações cruzadas poderia ser favorecida pela presença dos ânions borato, formando complexo com os grupos alcóxi nas condições de pH alcalino. Além disso, a presença da xiloglucana (XG) promoveu a melhor complexação (ver espectros de RMN, página 79), contribuindo para o aumento dos valores de  $\tau_0$  e de K. Foi observado um valor da plasticidade igualmente menor para este sistema. Esse tipo de comportamento é típico de suspensões de partículas deformáveis e já foi relatado para amidos modificados contendo ligações cruzadas (TECANTE e DOUBLIER, 1999). Portanto, a presença de hidrocolóide (XG) e do íon borato (T) na mistura com o amido (AM) conduziu a um sistema que exigiu a aplicação de maior força ( $\tau_0$ ) para uma boa trabalhabilidade.

A medida das interações entre os sistemas amido (AM) e xiloglucana (XG), ambos na presença dos íons borato (T), foi avaliada pelas seguintes equações (PELLICER *et al.*, 2000):

$$\text{Índice de interação (I}_1\text{)} = \eta (20\text{AM}/5\text{XG}) \div \eta (20\text{AM} + 5\text{XG}) \text{ (EQUAÇÃO 5)}$$

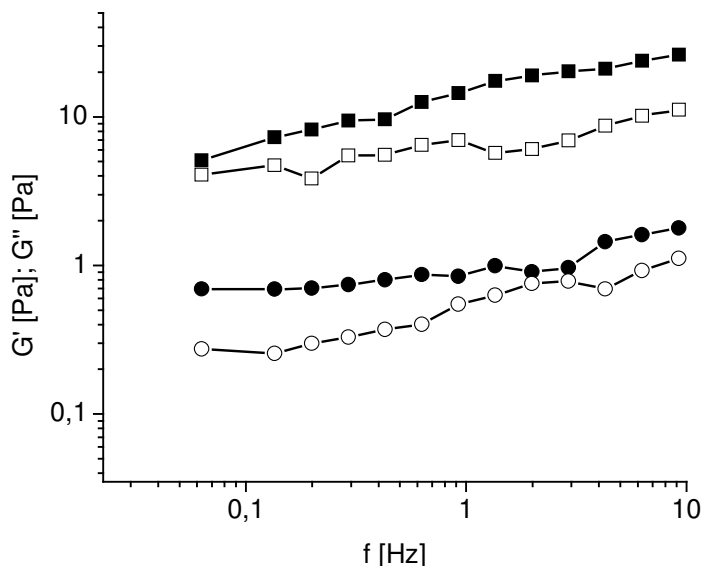
$$\text{Índice de interação (I}_2\text{)} = \eta (20\text{AM}/5\text{XG}/7\text{T}) \div \eta (20\text{AM}/7\text{T} + 5\text{XG}/7\text{T}) \text{ (EQUAÇÃO 6)}$$

O índice de interação de 0,91, dado pela Equação 5 para o sistema amido e hidrocolóide, indicou que esse sistema perdeu o interesse prático em termos do sinergismo e viscosidade. Mas, na presença dos íons borato (EQUAÇÃO 6), o valor do índice de interação foi superior a 1 (1,27), demonstrando que a viscosidade do

sistema foi maior do que a soma das viscosidades dos sistemas isolados e indicando o estabelecimento de um bom sinergismo.

#### 5.1.8 Caracterização do comportamento viscoelástico do amido (AM), da xiloglucana (XG) e da mistura amido-xiloglucana (AM/XG) em presença de íons borato (T) em solução aquosa a pH 12, por medidas em sistema oscilatório

O desempenho dos módulos de armazenamento e de perda ( $G'$  e  $G''$ ) em função da frequência ( $f$ ) foi feito na região de viscoelasticidade linear, ou seja baixa tensão e deformação, para caracterizar os sistemas como soluções ou géis. Na Figura 23 observa-se que o sistema 20AM/5XG/7T apresentou módulos  $G'$  (elástico) e  $G''$  (viscoso) maiores do que para 25AM/7T em uma escala de frequência de 0,01 a 7 Hz). Pode-se também avaliar que, em baixa frequência ( $< 0,1$  Hz), o caráter sólido do sistema 25AM/7T prevaleceu, mas o perfil geral da figura 23 mostra uma total dependência de  $G''$  (caráter viscoso) em função da oscilação; portanto, estruturas foram formadas e desfeitas na oscilação.



**FIGURA 23** - VARREDURA DE FREQUÊNCIA VERSUS MÓDULOS ( $G'$ ) - ●; ( $G''$ ) - ○ PARA O SISTEMA 25AM/7T ( $G'$ ) - ■; ( $G''$ ) - □ DO SISTEMA 20AM/5XG/7T, pH 12, A 25°C, EM REÔMETRO HAAKE RS 600 COM SENSOR CP 60

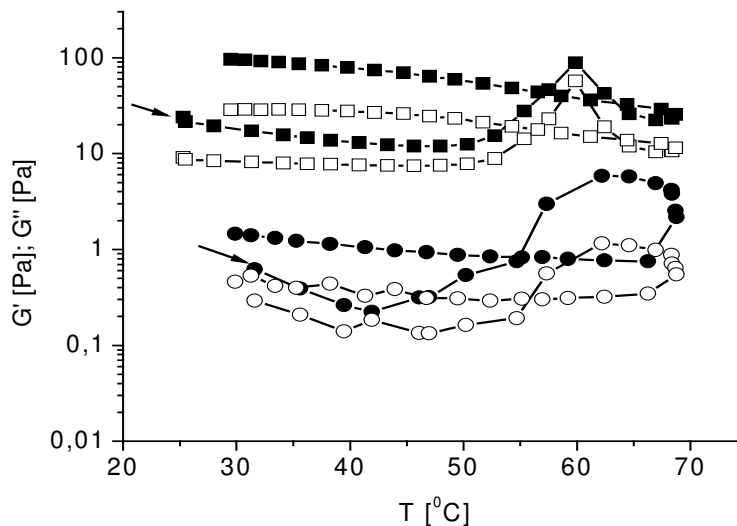


Embora os módulos de armazenamento tenham sido mais elevados que os módulos de perda para ambos os sistemas, as diferenças não foram pronunciadas, o que indicou a presença de solução viscoelástica ou de formação de gel fraco. Igualmente, mostrou-se que, em baixa frequência ( $< 0,1$  Hz), prevaleceu a característica de sólido para o sistema 25AM/7T, como esperado, pela presença de agregados. Entretanto, nas frequências mais elevadas, o caráter sólido foi mais pronunciado para a amostra 20AM/5XG/7T, como consequência do melhor entrelaçamento das cadeias.

Os valores da viscosidade dinâmica complexa ( $\eta^*$ ) para a mistura 20AM/5XG/7T foram 9-17 vezes maiores do que para o sistema 25AM/7T, sob praticamente todas as frequências estudadas, e a viscosidade decaiu linearmente no ensaio. Os valores dos módulos  $G'$  e  $G''$  em relação à frequência indicaram que o sistema 20AM/5XG/7T teve caráter de solução mais viscoelástica, em comparação com o sistema de 25AM/7T. Uma experiência similar à descrita na Figura 22 foi realizada com o sistema 20AM/5XG, para confirmar a influência de íons borato no caráter viscoelástico. Nessas análises, ambos os módulos mostraram dependência total da frequência, e o valor de  $\tan \delta$  ( $G''/G'$ ) próximo de 1 (indicando um caráter líquido) confirmou a relevância dos íons borato no processo de interação e, também, na elasticidade dos sistemas.

A estabilidade dos sistemas 25AM/7T e 20AM/5XG/7T durante o aquecimento e resfriamento foi avaliada pela varredura da temperatura. A análise comparativa do comportamento mostrou a formação de um material com caráter sólido mais elevado na presença da xiloglucana (XG), já que  $G'$  foi superior a  $G''$  em todas as temperaturas testadas. No resfriamento, os valores dos módulos foram mais elevados do que no processo do aquecimento (FIGURA 24). Dessa forma, novas interações foram obtidas após o aquecimento (acima de  $50^\circ\text{C}$ ) e essas interações resultaram da presença de íons borato considerando que, sem esses, não foi possível observar propriedade similar. A solubilidade do borato é melhor em temperaturas superiores a  $50^\circ\text{C}$ . Portanto, com a competição da água e íons borato pelos polissacarídeos, os íons foram melhor dispersos e apresentaram maior mobilidade com a ajuda do aquecimento e, sob essas condições, favoreceriam a ocorrência de uma melhor interação.

Esse comportamento, e a mudança na conformação do amido (AM) durante o aquecimento, foram fatores favoráveis para melhorar a interação e/ou complexação e propiciaram um melhor caráter elástico ao sistema. Como o sistema 5XG/7T não formou uma solução viscoelástica, não foi possível observar mudanças na estrutura do hidrocolóide usando a reologia como apoio para essa caracterização.

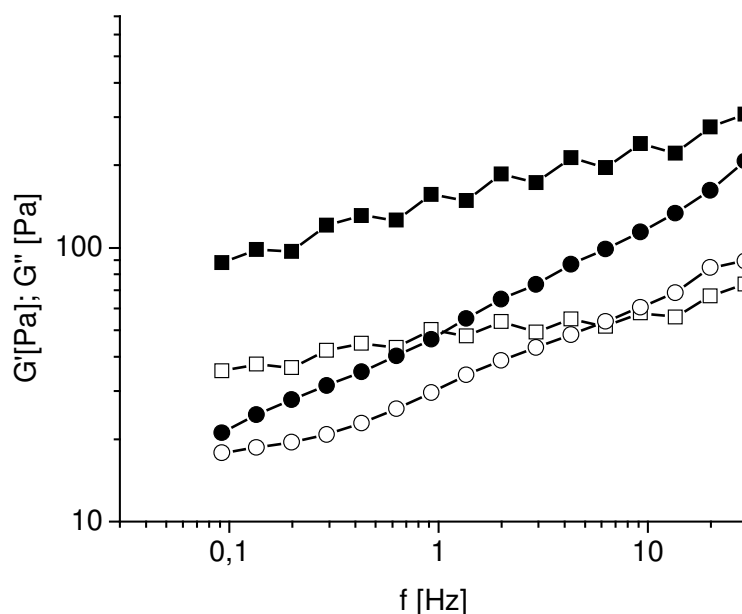


**FIGURA 24** - VARREDURA DA TEMPERATURA *VERSUS* MÓDULOS ( $G'$ ) – ●; ( $G''$ ) – ○ DO SISTEMA 25AM/7T E ( $G'$ ) – ■; ( $G''$ ) – □ DO SISTEMA 20AM/5XG/7T, pH 12, EM REÔMETRO HAAKE RS 600, SENSOR CP60/2<sup>9</sup> E PP 35 mm, A 1 Hz. A SETA (→) MOSTRA O INÍCIO DO AQUECIMENTO

Os resultados acima confirmam, portanto, a observação efetuada nos espectros de RMN  $^{11}\text{B}$  onde o espectro a 70°C apresentou um pico mais estreito, que o efetuado originalmente a 30°C. Porém, quando as amostras pré-aquecidas a 70°C foram resfriadas a 30°C, o espectro mostrou maior alargamento de sinal (ver página 81). Portanto, a espectrometria de RMN se mostrou mais sensível para caracterizar a mudança de conformação desse sistema, quando submetido ao aquecimento. Por outro lado, quando resfriado, o sistema favoreceria uma melhor interação entre as cadeias de polissacarídeos e, também, deles com os íons borato.

Para avaliar o efeito dos componentes (íons borato (T) e polissacarídeos (AM, XG)) nas propriedades viscoelásticas do produto, alguns ensaios foram realizados com variação nas concentrações finais em massa de polissacarídeos (AM, XG) e íons borato (T). Para isto, as misturas foram formuladas na concentração

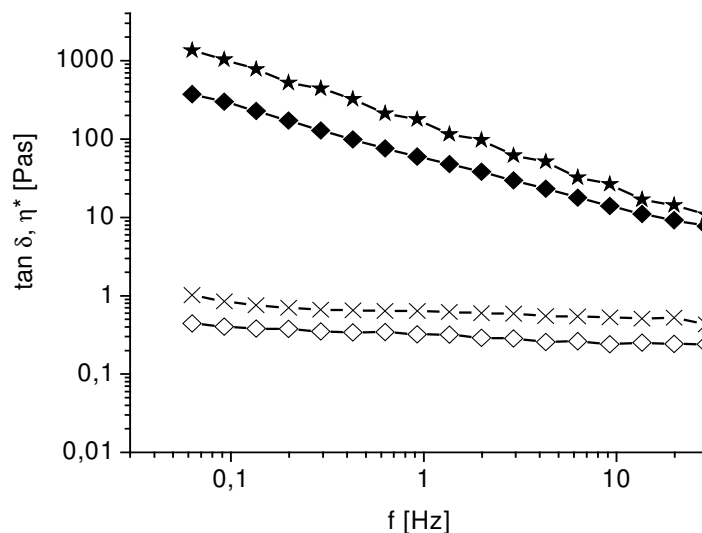
de amido (AM), de hidrocolóide (XG) e íons borato (T) de 40, 10 e 14 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente. O perfil encontrado (FIGURA 25) mostrou que existe pouca dependência de  $G'$  e de  $G''$  na variação de frequência para o sistema 40AM/10XG/14T. Além disso, foi observado que o valor da viscosidade dinâmica complexa ( $\eta^*$ ) foi significativamente maior do que para o sistema 50AM/14T (FIGURA 25). O menor valor de  $\tan \delta$  na presença de hidrocolóide indicou o comportamento predominantemente elástico, e a comparação dos valores entre as amostras refletiu diferenças na organização das estruturas (FIGURA 26), as quais possibilitaram a formação de uma rede mais rígida (TECANTE e DOUBLIER, 1999; YONEYA *et al.*, 2003).



**FIGURA 25** – VARREDURA DE FREQUÊNCIA *VERSUS* MÓDULOS ( $G'$ ) - ●, ( $G''$ ) - ○ DO SISTEMA 50AM/14T E ( $G'$ ) - ■; ( $G''$ ) - □ DO SISTEMA 40AM/10XG/14T, pH 12, A 25°C, EM REÔMETRO HAAKE RS 600 SENSOR PP 35 mm, DEFORMAÇÃO DE 3%

Na literatura, os valores de  $\tan \delta$  de 0.02 a 0.2 classificam os sistemas reologicamente como um estado intermediário entre um gel fraco e um gel elástico (CLARK *et al.*, 1989; NISHINARI; WATASE, 1987). Na mistura 40AM/10XG/14T, foi necessário o uso de alta frequência para que fosse obtida a formação da rede.

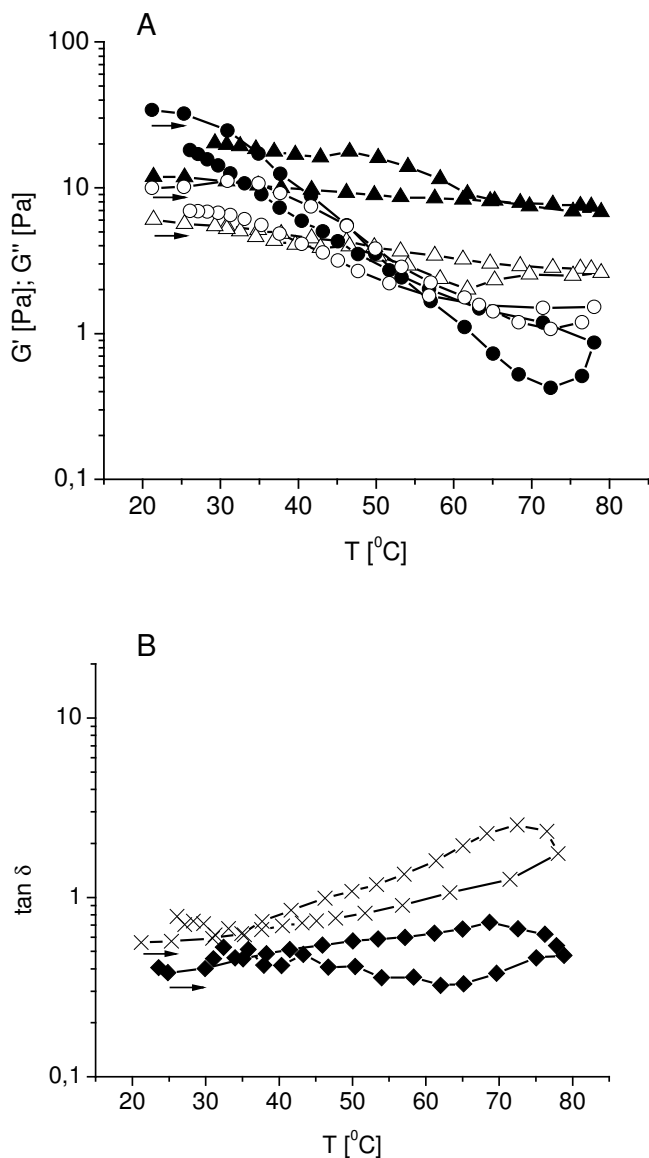
Assim, esse sistema mostrou um comportamento de um gel elástico, o qual apresenta valor de módulo  $G'$  quatro vezes maior que o módulo  $G''$ .



**FIGURA 26** - VARREDURA DE FREQUÊNCIA *VERSUS* VALORES DE  $\eta^*$  ◆ (50AM/14T) E ★ (40AM/10XG/14T) E  $\tan \delta$  - × (50AM/14T) E ◇ 40AM/10XG/14T, pH 12, A 25°C, EM REÔMETRO HAAKE RS 600 SENSOR PP 35 mm, DEFORMAÇÃO DE 3%

O grau de dependência da frequência pode ser determinado pela equação da Lei das Potências (RAMKUMAR *et al.*, 1996):  $G' = A\omega^B$  sendo  $G'$  o módulo do armazenamento,  $\omega$  a frequência da oscilação (rad/s) e  $A$  uma constante. O expoente  $B$  é a inclinação da reta obtida no gráfico log-log de  $G'$  *versus* o  $\omega$ . Aplicando o modelo de Lei das Potências para os sistemas 50AM/14T e 40AM/10XG/14T, os valores de  $A$  foram 47,51 e 146,54 Pa.s, respectivamente, e os valores de  $B$  foram de 0,4187 e 0,2061, respectivamente. Pelos valores de  $B$ , foi possível indicar que o sistema contendo o hidrocolóide formou mais interações químicas e físicas. Com esse comportamento pode-se sugerir que o XG/T funciona como um interligante, especialmente durante o processo de reptação (movimento de translação e difusão de uma cadeia macromolecular através da matriz polimérica, considerando os emaranhamentos de cadeia como transitórios), o qual descreve o momento em que as macromoléculas se movimentam dentro de um tubo e favorecem interações com as cadeias vizinhas (GENNES, 1971; CATES, 1987).

A estabilidade do sistema 50AM/14T foi analisada em função da variação da temperatura (FIGURA 27A). Durante o aquecimento, o inchamento do amido causou aumento no valor de  $G'$  até um máximo, que pode ser atribuído à formação de rede do amido inchado, conforme anteriormente relatado por Hsu e Huang (2000).



**FIGURA 27** - VARREDURA DA TEMPERATURA *VERSUS* MÓDULOS ( $G'$ ) -  $\blacktriangle$ , ( $G''$ ) -  $\triangle$  DE 50AM/14T E ( $G'$ ) -  $\bullet$ , ( $G''$ ) -  $\circ$  DE 40AM/10XG/14T (A); E *VERSUS*  $\tan \delta$  -  $\times$  DE 50AM/14T E -  $\blacklozenge$  DE 40AM/10XG/14T (B), pH 12, EM REÔMETRO HAAKE RS 600, SENSOR CP60/2 $^{\circ}$  E PP 35 mm, RESPECTIVAMENTE, A 20/70/20 $^{\circ}\text{C}$ , 0.02 Hz. A SETA ( $\rightarrow$ ) MOSTRA O INÍCIO DO AQUECIMENTO

Mais calor e maior mobilidade ou entropia procedeu à quebra da estrutura de algumas ligações de hidrogênio ou outras interações passíveis de serem rompidas na estrutura do amido inchado (LII *et al.*, 1995). Conseqüentemente, a força da rede enfraqueceu e o módulo diminuiu (SING *et al.*, 2006). Após o aquecimento, a viscoelasticidade das partículas (amilose, amilopectina) foi influenciada pelo completo inchamento, e que, conjuntamente, agiram transformando o sistema em relativamente rígido (THEBAUDIN *et al.*, 1998).

Os resultados da Figura 27B mostraram que, na presença dos íons borato e do hidrocolóide (XG), os valores do módulo aumentaram em relação ao sistema AM/T. Foi igualmente observado que, para o sistema 50AM/14T, ocorreu a diminuição da força do gel após o aquecimento (ver aumento de  $\tan \delta$ ). O efeito do aquecimento ou do resfriamento em diferentes temperaturas foi resumido nos resultados da TABELA 6, na qual se observa que, a melhor condição de sinergia para o sistema ternário (AM/XG/T) ocorreu após o resfriamento a 60°C, pelo significativo aumento do caráter sólido, que é representado pelo valor da viscosidade dinâmica complexa ( $\eta^*$ ) (FIGURA 22, página 85).

**TABELA 6** - VALORES DE VISCOSIDADE DINÂMICA COMPLEXA ( $\eta^*$ ) EM DIFERENTES TEMPERATURAS E PROCESSOS PARA OS SISTEMAS AM/T E AM/XG/T, pH 12

SISTEMA	$\eta^*$ (Pa.s) no aquecimento		$\eta^*$ (Pa.s) no resfriamento		
	30°C	60°C	70°C	60°C	30°C
50AM/14T	215,70	16,65	15,24	17,24	125,00
40AM/10XG/14T	306,80	89,41	72,11	734,20	93,09

AM = Amido; XG = Xiloglucana; T = Tetraborato de sódio

Nos sistemas 40AM/10XG/14T, foi observado que os arranjos das fases contribuíram para a formação da rede. Os valores de  $G'$  e  $G''$  diminuíram com o aumento da temperatura de 20 a 70°C, de modo análogo ao comportamento de outros polímeros (FERRY, 1980), mas aumentaram quando a temperatura diminuiu de 70 para 20°C (FIGURA 27A). Isso indicou que a rede do gel foi re-estruturada no aquecimento após uma forte ligação cruzada ser mantida e as ligações fracas convertidas em fortes durante o resfriamento (TABELA 6). Esse desempenho sugeriu que a força principal que estabiliza a rede estaria associada às ligações de hidrogênio (NISHINARI; KOID; OGINO, 1985) além das interações iônicas. A

elevação da temperatura aumentou a fluidez do complexo gel, indicando a dependência da densidade da ligação cruzada com a temperatura. Foi demonstrado, em estudos precedentes, que a formação do complexo nas reações entre o polímero e os íons borato é exotérmica e a constante de equilíbrio do complexo decai com o aumento da temperatura (PEZRON *et al.*, 1988; JASINSKI *et al.*, 1996).

Os valores mais baixos de  $\tan \delta$ , após o aquecimento (FIGURA 25B), demonstraram o aumento da força do gel para o sistema 40AM/10XG/14T. Assim, esses resultados indicaram a natureza térmica reversível dos sistemas AM/T e do AM/XG/T. Com a obtenção desses resultados, todo o equilíbrio químico envolvido na dissociação do bórax na água, na formação de íons borato, e na complexação destes com unidades da galactose presentes nas cadeias de XG e de glucose presente no amido, determinou o número de ligações cruzadas, como aquela observada para os sistemas PVA/bórax (CHENG; RODRIGUES, 1981), guar/bórax (PEZRON *et al.*, 1990) e glucomanana de konjac (GAO *et al.*, 2008).

Para compreender o mecanismo da interação molecular em sistemas compostos por AM, AM/T, XG, XG/T, AM/XG, AM/XG/T e por padrões de amilose e amilopectina com T, todos foram analisados na presença da solução de Lugol sob as mesmas condições de relação mássica, aquecimento, ou uso de cisalhamento. Os resultados revelaram que a XG adotou uma conformação helicoidal, já que uma coloração azul intensa foi observada com Lugol, similar à formada pela amilose. Mas isso somente ocorreu depois que o sistema XG/T foi submetido a uma tensão de cisalhamento sob aquecimento. Assim, o processo cisalhamento e aquecimento geraram um caráter mais sólido, envolvendo invariavelmente a tríplice hélice de AM/XG, quando ocorreu, paralelamente, um aumento significativo no volume dos polissacarídeos hidratados. A água foi adsorvida e invariavelmente ligações de hidrogênio foram formadas com os polímeros. Por esse comportamento, sugeriu-se que os íons borato poderiam estar arranjados nos sulcos das hélices, favorecendo também o aumento de volume.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY COM SUPERPLASTIFICANTE (P) ADICIONADAS OU NÃO DE AMIDO (AM) E DE MISTURAS DE AMIDO-XILOGLUCANA (AM/XG) EM PRESENÇA DE ÍONS BORATO (T) EM SOLUÇÃO AQUOSA A pH 12, COM OU SEM RETARDANTE (R), ATRAVÉS DE MEDIDAS REOLÓGICAS EM SISTEMA ROTACIONAL

Os dados obtidos das curvas de tensão das pastas de cimento encontram-se apresentados nas Tabelas 7 e 8. Assim, observou-se que todos os sistemas apresentaram coeficiente de correlação ( $R^2$ ) superiores a 0,98, portando um bom ajuste (98%) em relação a todos os modelos matemáticos que foram aplicados. Também apresentaram uma tensão inicial (tensão de escoamento) para começar o fluxo, sendo maior para o controle (B) sem o retardante (R) (TABELA 8). A presença do retardante (R) no controle (B) mostrou que houve uma diminuição na tensão de escoamento sem alterar o índice de consistência (K), mas, com um aumento na pseudoplasticidade ( $\downarrow n$ ) (TABELA 7). Quando, nas pastas, foram adicionados os polissacarídeos (AM/XG), o retardante (R) e o íon borato (T), ocorreu uma diminuição da viscosidade plástica, portanto com melhoria na plasticidade dos sistemas. Isso pode ser explicado pela melhor hidratação do cimento (C) (FLATT e HOUST, 2001), que foi por sua vez motivada pela presença de muitos grupos hidroxila na matriz do biopolímero e os íons borato, que tendem a formar ligação cruzada com os polissacarídeos (AM/XG). Assim, a presença do sistema AM/XG/T promoveu um efeito de lubrificação entre as partículas de cimento (C) dispersas em meio aquoso. Ficou claro que a adição de plastificante (P) e de retardante (R) não foram eficientes para promover a redução significativa na viscosidade das pastas. Portanto, a presença de água auxiliou na diminuição do índice de consistência (K) com melhoria da trabalhabilidade da pasta, especialmente para os sistemas que continham o híbrido ternário (AM/XG/T), ou seja, as pastas C/AM/XG/T/P ou C/AM/XG/T/P/R. Esse comportamento adicional obtido seria um benefício no processo da homogeneização manual ou não e, no sentido de necessidade de menor força a ser aplicada para a homogeneização.

Os valores do índice de comportamento ( $n$ ) na equação da Lei das Potências mostraram uma tendência geral a um aumento com a presença de hidrocolóide, ou seja, uma tendência para o comportamento newtoniano.

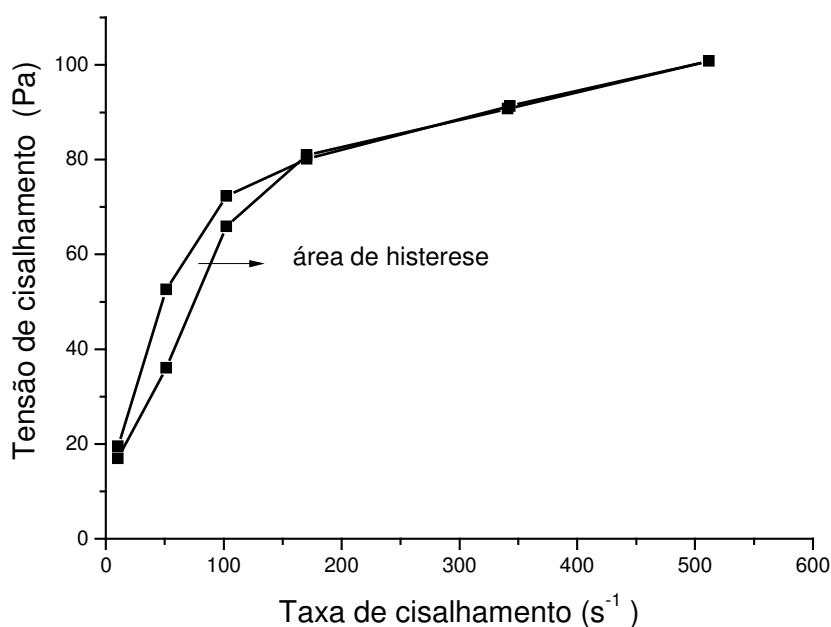


**TABELA 7 – PARÂMETROS REOLÓGICOS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY AVALIADOS PELO MODELO DA LEI DAS POTÊNCIAS<sup>1</sup>**

Amostra	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	R <sup>2</sup>
C/P	5,6773±0,5568	0,6343±0,0255	0,9991
C/P/R	5,6528±0,6444	0,5547±0,0145	0,9984
C/AM/T/P	5,5531±0,7447	0,5777±0,0295	0,9978
C/AM/T/P/R	6,1165±0,3881	0,5541±0,0146	0,9996
C/AM/XG/T/P	1,8541±0,3482	0,7482±0,0425	0,9986
C/AM/XG/T/P/R	1,1816±0,1428	0,8886±0,0277	0,9980

<sup>1</sup>Equação da Lei da Potência ( $\tau = K\dot{\gamma}^n$ ); C = Cimento; P = Plastificante; R = Retardante; AM = Amido; T = Tetraborato de sódio; XG = Xiloglucana

As curvas de tensão mostraram que todas as pastas exibiram a dependência do tempo (tixotropia). Os resultados para as diferentes amostras preparadas conduziram às curvas similares do perfil como pode ser visto na figura 28, que descreve o comportamento para a amostra C/AM/XG/T/P/R.



**FIGURA 28 - ÁREA DE HISTERESE PARA A PASTA DE C/AM/XG/T/P/R OBSERVADA EM REÔMETRO HAAKE RS 600, SISTEMA ROTACIONAL, SENSOR PP20, A 27°C**

A tixotropia ou histerese (que indica a perda de água de sistemas) foi mais pronunciada para a amostra controle na ausência de retardante, conforme os

resultados apresentados na Tabela 8. Para as pastas contendo o(s) complexo(s) polissacarídeo(s)-borato, foi observado que, na presença de xiloglucana (XG), as áreas de histerese foram diminuídas em aproximadamente 9%, o que indicou que a estrutura da pasta foi comparativamente menos comprometida durante a mistura (WILLIAMS *et al.*, 1999). Assim, a presença de polissacarídeos (AM/XG) que induzem a uma melhor separação dos aglomerados, em uma taxa de deformação, fez a pasta fluir com menor índice de consistência. Isso confirmou a habilidade do hidrocolóide de melhorar a hidratação da amostra.

Por outro lado, observou-se que as pastas dos controles com e sem o retardante (R) mostraram um índice de consistência (K) mais elevado (TABELA 7). Esse fato pode ser relacionado à presença de maior densidade molecular dos agregados e das interferências das partículas, que afetam negativamente o fluxo em baixas taxas de cisalhamento. A adição dos polissacarídeos (AM/XG) apenas e dos íons borato (T) nas pastas mostraram um desempenho favorável ao fluxo, como foi observado pela diminuição do índice de consistência (K) (TABELA 7) e, além da redução do limite do escoamento ( $\tau_0$ ) (TABELA 8). Da mesma forma, essa redução se deu por meio da hidratação das partículas do cimento. Houve menor difusão da água e dos íons cálcio da interface cimento/solução, promovendo a manutenção da fluidez. Esse efeito dos polissacarídeos nas pastas do cimento foi observado em outros trabalhos, entretanto, ainda não foram bem interpretados (PESCHARD *et al.*, 2004, 2005).

**TABELA 8** - PARÂMETROS REOLÓGICOS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY AVALIADOS PELO MODELO DE BINGHAN<sup>1</sup>

Amostra	$\tau_0$ (Pa)	$\eta_p$ (Pa.s)	$R^2$	Histerese (Pa.s)
C/P	79,4590±0,0510	0,2170±0,0280	0,9877	31,630
C/P/R	69,1664±3,2706	0,1497±0,0413	0,9885	19,430
C/AM/T/P	67,1020±1,9429	0,1225±0,0085	0,9923	19,080
C/AM/T/P/R	69,1438±2,0089	0,1066±0,0088	0,9932	19,780
C/AM/XG/T/P	63,5691±1,5670	0,1058±0,0021	0,9960	19,100
C/AM/XG/T/P/R	65,1433±2,4925	0,0864±0,0109	0,9881	17,130

<sup>1</sup>Equação de Bingham ( $\tau - \tau_0 = \eta_p \dot{\gamma}$ ); C = Cimento; P = Plastificante; R = Retardante; AM = Amido; T = Tetraborato de sódio; XG = Xiloglucana

Polissacarídeos podem reter a água no sistema, entretanto, reduzem a cinética da hidratação dos componentes do cimento e reduzem a água livre do sistema com a diminuição do efeito histerese (ZHANG *et al.*, 2007). Por exemplo, Chandra, Ekluns e Villarreal (1998) avaliaram o uso do polissacarídeo extraído das folhas do cacto ("Nopal") e resultados semelhantes quanto à plasticidade e à absorção da água na presença de biopolímero foram obtidos. A interpretação nesse caso foi feita pela formação de complexos de cálcio com o polissacarídeo.

Ghio e Monteiro (1994) e Ghio *et al.* (1994) mostraram que os concretos formulados com polissacarídeos são mais fáceis de bombear e pulverizar em altas taxas de cisalhamento do que o concreto não misturado com o polissacarídeo. Além disso, o concreto foi mais coesivo e viscoso em baixas taxas de cisalhamento. De acordo com Lachemi *et al.* (2004), as propriedades reológicas e a consistência do cimento têm um papel importante no controle da reologia e da consistência do concreto. Juenger (2002) alterou simultaneamente a hidratação da pasta do cimento e a temperatura de cura pela adição de 1% de açúcar, que induziu ao retardamento da hidratação em cada temperatura examinada, e a diminuição do período de retardo enquanto a temperatura de cura foi aumentada.

Ficou claro, no presente trabalho, que o fato dos polissacarídeos utilizados apresentarem cadeias laterais pode ocasionar um melhor efeito repulsivo entre as mesmas, evitando a formação de interações (agregados) entre as partículas de cimento. Assim, os sistemas híbridos ternários (AM/XG/T) foram os que se mostraram mais eficientes para as condições de ensaio nas pastas formuladas.

#### 5.2.1 Efeito da adição de biopolímero(s)-borato nas pastas de cimento Portland tipo Poty por análises dinâmico-mecânicas (DMA)

Nos testes por DMA foram obtidos os parâmetros do módulo da elasticidade ( $E'$ ) e do fator de perda ou coeficiente  $\tan \delta$  para se determinar as características de hidratação das pastas do cimento. Essas respostas expressam o endurecimento do cimento, conhecido como tempo de cura. O início e o fim das reações foram calculados de acordo com a mudança no valor de  $\tan \delta$ , que é relacionado às propriedades viscosa e elástica do material. Quando os valores

começaram a elevar, foi considerado o começo do tempo de cura, e quando o sistema retornou à linha de base e estabilizou, foi considerado o fim do processo da cura. Os resultados do tempo de cura são mostrados na Tabela 9, sendo que está relatado que a presença de retardante (R) não foi importante apenas para o sistema AM/T/P/R. De acordo com o valor de  $\tan \delta$ , as diferentes amostras que continham aditivos (plastificante (P), retardante (R) e os polissacarídeos (AM/XG)) apresentaram melhor trabalhabilidade do que o controle (B), que continha apenas o cimento. Nenhuma diferença significativa foi observada no processo inicial da cura para a maioria dos sistemas, à exceção do controle (B) e do sistema AM/XG/T/P/R que apresentaram, respectivamente, 80 min (menor) e 169 min (maior) para o começo da cura. Conseqüentemente, o tempo para o fim da cura foi maior para o sistema no qual foi adicionado o compósito híbrido ternário (AM/XG/T). Foi observado igualmente que os valores de  $E'$  foram muito superiores para a pasta de cimento modificada com o sistema AM/XG/T/P/R, em relação ao controle. De acordo com Mendieta-Taboada *et al.* (2008), em temperaturas relativamente baixas e em longos períodos de relaxação, o módulo elástico tende a aumentar devido à mobilidade das cadeias dos polímeros na solução. Isso foi verificado nos valores obtidos para o  $E'$  (TABELA 9), na qual foi aumentando o número de componentes desde que AM e XG são polímeros de cadeias longas.

**TABELA 9** - RESULTADOS DOS ENSAIOS DE DMA, A 25°C, DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND TIPO POTY COM OU SEM A ADIÇÃO DOS SISTEMAS AM/T OU AM/XG/T E RETARDANTE (R) E PLASTIFICANTE (P), PELOS VALORES DOS MÓDULOS DE ELASTICIDADE E DO TEMPO DE CURA

Amostra	Tempo de cura (min)		$E'$ (MPa) (-)
	Início	Fim	
B	80	146	84,0
C/P	115	160	93,34
C/P/R	99	175	1169,81
C/AM/T/P	119	209	1812,15
C/AM/T/P/R	116	186	2013,90
C/AM/XG/T/P	129	210	2161,83
C/AM/XG/T/P/R	169	243	2830,23

B = Controle; C = Cimento; P = Plastificante; R = Retardante; AM = Amido; T = Tetraborato de sódio; XG = Xilogucana

No caso do sistema C/AM/XG/T/P/R, os íons borato, ao formarem ligações cruzadas com os biopolímeros, também contribuíram para o aumento dos valores de  $E'$ . Comportamento similar foi observado por Gao *et al.* (2008) para os sistemas que envolveram géis de glucomanana de konjac obtidos pela ligação cruzada desse polissacarídeo com os íons borato. Portanto, os valores de  $E'$  da pasta de cimento são coerente com os dados da literatura.

Em razão da melhoria da qualidade da pasta de cimento obtida pela adição do sistema AM/XG/T/P/R, com respeito à hidratação, trabalhabilidade, plasticidade, tempo de cura e elasticidade, esse foi o modelo escolhido para os ensaios de tração e compressão.

## 5.2.2 Ensaio na pasta de cimento endurecida

### 5.2.2.1 Resistência à compressão

Todos os valores de resistência à compressão apresentados representam o valor médio da ruptura de dois corpos de prova e estão apresentados na Tabela 10

**TABELA 10 - RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AXIAL SIMPLES**

Pasta	Resistência à compressão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias
CONTROLE (B)	26,60 $\pm$ 1,40	26,02 $\pm$ 0,98	25,34 $\pm$ 0,49
C/AM/XG/T/R/P	27,93 $\pm$ 1,68	29,16 $\pm$ 1,22	29,39 $\pm$ 0,98

B = Controle/Branco; C = Cimento; P = Plastificante; R = Retardante; AM = Amido; T = Tetraborato de sódio; XG = Xiloglucana

Observou-se que a adição de biopolímeros aumentou a resistência mecânica à compressão axial em todas as datas (dias) ensaiadas, comparando-se às pastas de cimento sem a adição desse aditivo (controle). Pode-se perceber que o maior ganho de resistência à compressão, até o momento, ocorreu para a amostra de 28 dias. Esses resultados permitiram a interpretação que à medida que a pasta endurece há um aumento da resistência às forças de compressão existentes no

poço. GARCIA (2007), trabalhando também com um derivado de fécula de mandioca, obteve resultados semelhantes para os corpos de prova de 7 dias, embora os de 3 dias possuísem valores menores. Portanto, os dados obtidos com a adição do complexo desenvolvido nesse trabalho levaram-nos a verificar que a pasta de cimento se tornou mais adequada para a utilização proposta.

#### 5.2.2.2 Resistência à tração na flexão

Os resultados do ensaio de resistência à tração na flexão estão na Tabela 11 e correspondem ao valor médio da análise de dois corpos de prova.

**TABELA 11 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NA FLEXÃO**

Pasta	Resistência à Tração na Flexão (MPa)		
	3 dias	7 dias	28 dias
CONTROLE (B)	7,47 ±1,30	6,45 ±0,92	5,43 ±0,43
C/AM/XG/T/R/P	6,70 ±1,63	7,19 ±1,40	8,46 ±0,98

B = Controle/Branco; C = Cimento; P = Plastificante; R = Retardante; AM = Amido; T = Tetraborato de sódio; XG = Xiloglucana

Os resultados do ensaio de resistência à tração na flexão, em função do teor de biopolímeros adicionado, mostraram um aumento da resistência (26,26%) na amostra de 28 dias, indicando que essa suportaria maiores cargas do poço. GARCIA (2007), em seu estudo, fez análises apenas aos 28 dias e obteve 14% de aumento, para o seu sistema derivado de fécula de mandioca. Portanto, os resultados obtidos mostraram uma boa aplicação do híbrido ternário (AM/XG/T) como aditivo em pastas de cimentação, com base nos ensaios físico-químicos e mecânicos que foram aplicados para estabelecer o protocolo de avaliação. E os ensaios de reologia em modo rotacional puderam prever os demais resultados que foram obtidos.

## 6 CONCLUSÕES

A presença de íons borato (T) influenciou as propriedades viscoelásticas de compósitos de amido (AM) e no híbrido amido/xiloglucana (AM/XG), a pH 12: o sistema a  $25 \text{ g.L}^{-1}$  apresentou caráter de solução e a  $50 \text{ g.L}^{-1}$  de gel fraco. Outros fatores experimentais, como o aquecimento, o resfriamento e a tensão de cisalhamento também interferiram, pois se observou melhor adsorção de moléculas de água e provável alteração de conformação da xiloglucana (XG) para a forma em hélice, semelhante às duplas hélices da amilose/amilopectina por formarem um complexo colorido com Lugol. Com isso, a penetração dos íons borato, na estrutura interna e a complexação amido/xiloglucana (AM/XG) favoreceu a propriedade viscoelástica e o caráter sólido promovido pela melhor condição de reptação.

A adição de 0,1% em massa dos compósitos às pastas de cimento Portland tipo Poty melhorou o grau de hidratação, especialmente para pastas que continham xiloglucana (XG) em sua composição. Pelo comportamento reológico, concluiu-se que, houve melhora na trabalhabilidade, na plasticidade, no maior tempo para o início da pega, no tempo de pega, além de menor histerese motivada pela menor dissipação de energia.

As análises por DMA confirmaram as medidas reológicas quanto à previsão do início e final da pega e ao maior grau de hidratação para as pastas de cimento Portland tipo Poty contendo o sistema amido/xiloglucana/tetraborato (AM/XG/T); o qual repercutiu, também, na menor variação de temperatura ao final do processo da hidratação do cimento. As características de melhor flexibilidade foram observadas, também, em materiais que continham a presença do hidrocolóide (XG). Portanto, as respostas de comportamento, obtidas com a adição do compósito híbrido ternário (AM/XG/T), mostraram a obtenção de um aditivo, com características similares a de super-plastificante, para pastas de cimentação de poços de petróleo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABERLE, T.; BURCHARD, W.; VORWEG, W.; RADOSTA, S. Conformation contributions of amylase and amylopectin to the structural properties of starches from various sources. **Starch/Stärke**, v. 46, n. 9, p. 329-335, 1994.

ACQUARONE, V. M.; RAO, M. A. Influence of sucrose on the rheology and granular size of cross-linked waxy maize dispersions heated to two temperatures. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 451-458, 2003.

ALBERSHEIM, P.; NEVINS, D. J.; ENGLISH, P. D.; KARR, A. A method for the analysis of sugars in plant cell-wall polysaccharides by gas-liquid chromatography. **Carbohydrate Research**, v. 5, p. 430, 1967.

ALVES, R.M.L.; SILVA, R.S.S.F. e GROSSMANN, M.V.E. Gelling properties of extruded yam (*Dioscorea alata*) starch. **Food Chemistry**, v. 67, n. 2, p. 123-127, 1999.

AMARAL, A. F.; MARQUES, M. M.; SILVA, J. A. L.; SILVA, J. J. R. F. Interactions of D-ribose with polyatomic anions, and alkaline and alkaline-earth cations: possible clues to environmental synthesis conditions in the pre-RNA workl. **New Journal of Chemistry**, v. 32, p. 2043-2049, 2008.

AMARAL, M. S. O. A.; WIEBECK, H.; TOFFOLLI, S. M.; VALEZUELA-DÍAZ, F. R. **Influência de argilas nas propriedades de pastas de cimento Portland. Parte 1. Sistemas contendo betonita sódica, água e água do mar.** In: 44<sup>º</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA. São Pedro/SP, 2000.

**AOAC.** Official Methods of Analysis of AOAC International. 16 ed., Arlington, TX: Association of Official Analytical Chemistry, 1995.

**ABCP - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND** – Guia básico de utilização do cimento Portland. 7. ed. São Paulo, 2002.

APG – ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP II. An update of the angiosperm phylogeny group classification for the orders and families of flowering plants: APG II. **Botanical Journal of the Linnean Society**, 141, p. 399-436. 2003.



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 12816**: Concreto endurecido – Determinação da capacidade de deformação de concreto submetido à tração na flexão. Rio de Janeiro, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 5738**: Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 7215**: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: **NBR 9826**: Preparação e homogeneização das pastas de cimento para ensaio de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos. Rio de Janeiro, 1993.

AVIGAD, G.; DEY, P. M. Carbohydrate Metabolism: Storage Carbohydrates. In: DEY, P. M.; HARBORNE, J. B. **Plant Biochemistry**. Academic Press, San Diego, 1997, p. 143-204.

BACKE, K. R.; LILE, O. B.; LYOMOV, S. K.; ELVEBAKK, H.; SKALLE, P. Characterizing curing-cement slurries by permeability, tensile strength, and shrinkage. **SPE Drill & Completion**, v. 14, n. 3, 1999.

BARNES, A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Netherlands: Elsevier, 1989, 199 p.

BELLO-PÉREZ, L. A. Starch and amylpectin: effect of solutes on their calorimetric behavior. **Food Chemistry**, v. 53, l. 3, p. 243-247, 1995.

BELLO-PÉREZ, L. A., MONTEALVO, M. G. M., ACEVEDO, E. G. Almidón: definición, estructura y propiedades. In: LAJOLO, F. M. e MENEZES, E. W., **Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. Editora da USP, São Paulo, 646p., 2006.

BELLO-PÉREZ, L. A.; COLONIA, P.; ROGER, P.; PAREES-LÓPEZ, O. Laser light scattering of high amylose and high amylopectin materials in aqueous solution, effect of storage time. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, l. 4, p. 383-394, 1998.

BEMILLER, J. N. Starch modification: challenges and properties. **Starche/Stärke**, v. 49, n. 4, p.31-127, 1997.

BERTOFT, E., On the nature of categories of chains in amylopectin and their connection to the super helix model, **Carbohydrate Polymers**, v. 57, p.211-224, 2004.

BHATTACHARYA, M.; HANNA, M. A. Kinetics of starch gelatinization during extrusion cooking. **Journal of Food Science**, v. 52, l. 3, p. 764-766, 1987.

BILIADERIS, C. G. Structures and Phase Transitions of Starch in Food Systems. **Food Technology**, v.46, p. 98-109, 1992.

BILIADERIS, C. G.; TONOGAI, J. R. Influence of lipids on the thermal and mechanical properties of concentrated starch gels. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 39, p. 833-840, 1991.

BIZOT, H.; LE BAIL, P.; LEROUX, B.; DAVY, J.; ROGER, P. e BULEON, A. Calorimetric evaluation of the glass transition in hydrated, linear and branched polyanhydroglucose compounds. **Carbohydrate Polymers**, v. 32, p. 33-50, 1997.

BLANSHARD, J. M. V. Starch granule structure and function: a physicochemical approach. In: T. Galliard. **Starch: Properties and Potential**. Chichester: John Wiley & Sons, p. 16-54, 1987.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v. 72, p. 248-254, 1976

BRASIL. Decreto nº 12.486, 20 de outubro de 1978. **Normas técnicas especiais relativas a alimentos e bebidas**. Diário Oficial do estado de São Paulo, 21 de outubro de 1978. p. 20.

BROUILLET-FOURMAM, S.; CARROT, C.; MIGNARD, N. Gelatinization and gelation of corn starch followed by dynamic mechanical spectroscopy analysis. **Rheological Acta**, v. 42, p. 110-117, 2003.

BUCKERIDGE, M.S.; CROMBIE, H.J.; MENDES, C.J.M.; REID, J.S.G.; GIDLEY, M.J. e VIEIRA, C. C. J. A new family of oligosaccharides from the xyloglucan of *Hymenaea courbaril* (Leguminosae) cotyledons. **Carbohydrate Research**, v. 303, p. 233-237, 1997.

BULÉON, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch Granules: Structure and Biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 23, p. 85-112, 1998.

BURROS, B.; YOUNG, L. A.; CARROAD, P.A. Kinetics of corn meal gelatinization at high temperature and low moisture. **Journal of Food Science**, v. 52, l. 5, p. 1372-1380, 1987.

CAMERON, R. E.; DONALD, A. M. A small angle X-ray scattering study of the absorption of water into the starch granule. **Carbohydrate Research**, v. 244, p. 225-236, 1993.

CAMPOS, G.; SIMÃO, C. A.; TEIXEIRA, K. C.; CONCEIÇÃO, A. C. F. **Curso básico sobre cimentação primária**. Petrobras. Novembro de 2002.

CARVALHO, P. H. R. **Espécies florestais brasileiras**: recomendações silviculturais, potencialidades e uso da madeira. Colombo: EMBRAPA/CNPQ, 1994, 674 p.

CASCUDO, O.; CARASEK, H.; CARVALHO, A. Controle de argamassas industrializadas em obra por meio do método de penetração do cone. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DAS ARGAMASSAS, VI., 2005, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: ANTAC, 2005. p. 83-94

CATES, M. E. Reptation of living polymers: dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain-scission reactions. **Macromolecules**, v. 20, p. 2289-2296, 1987.

CEREDA, M., VILPOUX, O. F. **Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas latino americanas**. Vol 3. Editora Cargill, São Paulo, 2004. 711p.

CHANDRA, S.; EKLUNS, L.; VILLARREAL, R. R. Uses of cactus in mortars and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 1, p. 41-51, 1998.

CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Amylose conformational transitions in binary DMSO/water mixtures. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, p. 287-295, 1998.

CHENG, A. T. Y.; RODRIGUEZ, F. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 26, p. 3895, 1981.

CHRASTIL, J. Improved colorimetric determination of amylose in starches or flours. **Carbohydrate Research**, v. 159, p. 154-158, 1987.

CLARK, A. H. Application of cascade theory to description of microphase-separated biopolymer gels. **Faraday Discussion**, v. 101, p. 77-91, 1995.

CLARK, A. H. ; GIDLEY, M. J.; RICHARDSON, R. K. ; ROSS-MURPHY, S. B. Rheological studies of aqueous amylose gels: the effect of chain length and concentration on gel modulus. **Macromolecules** v. 22, p. 346-351, 1989.

CONDE-PETIT, B.; NUESSELI, J.; HANDSCHIN, S.; ESCHER, F. Comparative characterisation of aqueous starch dispersions by light microscopy, rheometry and iodine binding behaviour. **Starch/Stärke**, v. 50, n. 5, p. 184-192, 1998.

CORDENUNSI, B. R.; Utilização de novas técnicas de microscopia na caracterização do amido, In: LAJOLO, F. M. e MENEZES, E. W., **Carbohidratos em Alimentos Regionales Iberoamericanos**. Editora da USP, São Paulo, 646p., 2006.

COVIELLO, T.; MATRICARDI, P.; MARIANECCI, C.; ALHAIQUE, F. Polysaccharide hydrogels for modified release formulations. **Journal of Controlled Release**, v. 119, p. 5-24, 2007.

CRONQUIST, A. **The evolution and classification of flowering plants**. The New York Botanical Garden, Bronx-USA, 2ed., 1988, 555p.

DEUEL, H.; NEUKOM, H. The reaction of boric acid and bórax with polysaccharides and other high-molecular polyhydroxy compounds. **Makromol. Chem.**, Switzerland, v. 3, p. 13-30, 1949.

DEUEL, H.; NEUKOM, H.; WEBER, F. Reaction of boric acid with polysaccharides. **Nature**, London, v. 161, n. 4081, p. 96-97, 1948.

DEWACKER, D. R.; MCAD, B. Cement mortar systems using blends of polysaccharides and cold-water-soluble unmodified starches. **US Patent**, 5.575.840, 1996.

DONOVAN, J. W.; LORENZ, K. e KULP, K. Differential scanning calorimetry of heat-moisture treated wheat and potato starches. **Cereal Chemistry**, v. 60, n.5, p.381-387, 1983.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 350-356, 1956.

EVANS, I. D.; HAISMAN, D. R. The effect of solutes on the gelatinization temperature range of potato starch. **Starch/Stärke**, v. 34, p. 224-231, 1982.

FERRY, J. D. **Viscoelastic properties of polymers**. New York: John Wiley and Sons, 3 ed., 1980.

FLATT, R. J.; HOUST, Y. F. A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. **Cement and Concrete Research**, v. 8, n. 31, p. 1169-1176, 2001.

FREITAS, R. A. **Estrutura e interação de galactoxiloglucana-amido de milho**. Curitiba, 2000. Tese de Mestrado em Ciências - Bioquímica, UFPR, 88p.

FREITAS, R. A. **Estrutura e interações entre galactoxiloglucanas e amidos**. Curitiba, 2003. Tese de Doutorado em Bioquímica, UFPR, 143 p.

FREITAS, R. A.; GORIN, P. A. J.; NEVES, J.; SIERAKOWSKI, M. –R. A rheological description of mixtures of a galactoxiloglucan with high amylose and waxy corn starches. **Carbohydrate Polymers**, Shannon, v. 51, p. 25-32, 2003.

FREITAS, R. A.; MARTIN, S.; SANTOS, G. L.; VALENGA, F.; BUCKERIDGE, M. S.; REICHER, F.; SIERAKOWSKI, M. –R. Physico-chemical properties of seed xyloglucans from different sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, l. 4, p. 507-514, 2005.

GAILLARD, B. D. E. Separation of linear from branched polysaccharides by precipitation as iodine complexes. **Nature**, v. 89, p. 1-3, 1993.

GALLANT, D., BOUCHET, B. BALDWIN, P.M. Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization. **Carbohydrate Polymers**, v. 32, p.177-191, 1997.

GANDELMAN, R.; MIRANDA, C.; TEIXEIRA, K.; MARTINS, A. L.; WALDMANN, A. On the rheological parameters governing oilwell cement slurry stability. **Annual transactions of the Nordic rheology society**, v. 12, 2004.

GAO, S.; GUO, J.; NISHINARI, K. Thermoreversible konjac glucomannan crosslinked by bórax. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 315-325, 2008.

GARCIA, M. I. **Adição de biopolímeros em pastas de cimento para utilização em poços de petróleo**. Curitiba, 2007. Dissertação de mestrado em Engenharia – PIPE, UFPR, 118 p.

GAUTHIER, M. B. Approche théorique de la gélation. **Proceedings of International Workshop on Plant Polysaccharides, Structure and Function** (CNRS-INRA), Nantes, p. 81-91, 1984.

GENNES, P.G. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. **Journal of Chemical Physics**, v. 55, p. 572-579, 1971.

GEY, C.; NOBLE, O.; PEREZ, S.; TARAVEL, F. R. Complexes of borate íons with guar D-galacto-D-mannan polymer and related model compounds. **Carbohydrate Polymers**, Shannon, v. 173, p. 175-184, 1988.

GHIASI, K.; HOSENEY, C. e VARRIANO-MARSTON, E. Gelatinization of Wheat Sarch. III. Comparison by Differential Scanning Calorimetry and Light Microscopy. **Cereal Chemistry**, v. 59, n. 4, p. 258-262, 1982.

GHIO, A.; MONTEIRO, P. J. M. The effects of polysaccharide gum additives on the shotcrete process. **ACI Mater J.**, v. 95, l. 2, p. 243-249, 1994.

GHIO, A.; MONTEIRO, P. J. M.; DEMSETZ, L. A. The rheology of fresh cement paste containing polysaccharide gums. **Cement and Concrete Research**, v.24, n. 2, p. 243-249, 1994.

GHOSE, T. P.; KRISNA, S. “Gum taminda”, a new substitute for gum tragacanth or carob-bean gum. **Indian Textile Journal**, Bombay, v. 56, p. 506-508, 1946.

GIBOREAU, A.; CUVELIER, G.; LAUNAY, B. Rheological behavior of 3 biopolymer water-systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. **Journal of Texture Studies**, v. 25, n. 2, p. 119-137, 1994.

GIDLEY, M. J. Molecular mechanisms underlying amilose aggregation and gelation. **Macromolecules**, v. 22, p. 351-358, 1989.

GIDLEY, M. J.; LILLFORD, P. J.; ROWLANDS, D. W.; LANG, P.; DENTIN, M.; CRESCENZI, V.; EDWARDS, M.; FANUTTI, C.; REID, J. S. G. Structure and solution properties of tamarind seed polysaccharide. **Carbohydrate Research**, v. 214, p. 299-314, 1991.

GIDLEY, M. L.; BULPIN, P. V. Crystallisation of malto-oligosaccharides as models of the crystalline forms of starch: minimum chain-length requirement for the formation of double helices. **Carbohydrate Research**, v. 161, l. 2, p. 291-300, 1987.

GLENN, G. M.; GRAY, G. M.; ORTS, W. J.; WOOD, D. W. Starch-based lightweight concrete: effect of starch source, processing method, and aggregate geometry. **Industrial Crops and Products**. v. 9, p. 133-144, 1999.

GLENN, G. M.; MILLER, R. M.; ORTS, W. J. Moderate strength lightweight concrete from organic aquagel mixtures. **Industrial Crops and Products**. v. 8, p. 123-132, 1998.

GOMES, C. E. M. **Propriedades da pasta de cimento Portland com adição de copolímero Va/VeoVa e fibras de poliamida: estudo da interface fibra matriz**. Tese de doutorado - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos/SP, 2005. 200p.

GUILBOT, A.; MERCIER, C. Starch. In: **The Polysaccharides**. V. 3, Aspinall G. O. (Ed), London: Academic Press, 1985, p. 210-283.

GUIMARÃES, J. E. P. **A cal – Fundamentos e aplicações na engenharia civil**. São Paulo: PINI, 1998.

GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. **Carbohydrate Polymers**, 2002.

HANEHARA, S.; HYAMADA, K. Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behavior of admixture, and paste rheology. **Cement and Concrete Research**, v.29, p. 1159-1165, 1999.

HARRIS P.; MORRISON, A.; DACOMBE, C. A practical approach to polysaccharide analysis In: **Food Polysaccharides and their applications**, New York: Marcel Dekker Inc. 1995.

HAYASHI, T. Xyloglucans in the primary cell wall. **Annual Review of Plant Molecular Biology**, v. 40, p. 139-168, 1989.

HENSEL, A.; MEIER, K. Pectins and xyloglucans exhibit antimutagenic activities against nitroaromatic compounds. **Planta Medica.**, v. 65, p. 395-399, 1999.

**HOLCIM BRASIL** <http://www.holcim.com.br/BR/PT/id/1610639228/mod/gnm20/page/editorial.html> acessado em outubro de 2008.

HOOVER, R.; MANUEL, H. The effect of heat-moisture treatment on the structure and physico-chemical properties of normal maize, waxy maize, dull waxy maize and amylomaize V starches. **Journal of Cereal Science**, v. 23, p. 153-162, 1996.

HOOVER, R.; VASANTHAN, T. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical of cereal, legume, and tuber starches. **Carbohydrate Research**, v. 252, p. 22-53, 1994.

HSU, S.; LU, S.; HUANG, C. Viscoelastic Changes of Rice Starch Suspensions During Gelatinization. **Journal of Food Science**, v.65, p. 215-220, 2000.

HUANG Z.-Q., LU J.-P., XUAN LI X.-H, TONG, Z.-F. Effect of mechanical activation on physico-chemical properties and structure of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 68, p. 128–135, 2007.

HUGGINS, M. Theory of solutions of high polymers. **J. Amer. Chem. Soc.**, v. 64, p. 1712, 1942.

IMBERTY, A.; PEREZ, S. A revisit to the three-dimensional structure of B-type starch. **Biopolymers**, v.27, p. 1205-1221, 1988.

JASINSKI, R.; REDWINE, D.; ROSE, G. Boron equilibria with high molecular weight guar: an NMR study. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 34, I. 8, p. 1477-1488, 1996.

JAUBERTHIE, R.; RENDELL, F.; TAMBA, S.; CISSÉ, I. K. Properties of cement – rice husk mixture. **Construction and Building Materials**, v. 17, p. 239-243, 2003.



JOLICOEUR, C.; SIMARD, M. A. Chemical Admixture – Cement Interactions: Phenomenology and Physico-chemical Concepts. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 87-101, 1998.

JUENGER, M.C.G.; JENNINGS, H. M. New Insights on the Effects of Sugar on the Hydration and Microstructure of Cement Pastes, **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 3, p. 393-399, 2002.

KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food Chemistry**, v. 71, p. 9-36, 2000.

KAWASAKI, N.; OHKURA, R.; MIYAZAKI, S.; UNO, Y.; SUGIMOTO, S.; ATTWOOD, D. Thermally reversible xyloglucan gels as vehicles for oral drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 181, n. 2, p. 227-234, 1999.

KESAVAN, S.; PRUD'HOMME, R. K. Rheology of guar and HPG cross-linked by borate. **Macromolecules**, Washington, v. 25, p. 2026-2032, 1992.

KHAYAT, K, H. Viscosity-Enhancing Admixtures for Cement-Based Materials – Na Overview. **Cement and Concrete Composites**, v. 20, p. 171-188, 1998.

KHONDKAR, D.; TESTER, R. F.; HUDSON, N.; KARKALAS, J.; MORROW, J. Rheological behaviour of uncross-linked and cross-linked gelatinized waxy maize starch with pectin gels. **Food Hydrocolloids**, v. 21, p. 1296-1301, 2007.

KIM, Y.; WANG, S. S. Starch cooking with limited water as affected by zein and guar gum. **Journal of Food Science**, v. 64, p. 133-135, 1999.

KOOIMAN, P. On the occurrence of amyloids in plant seeds. **Acta Botanica Neerlandica**, v. 9, p. 208-219, 1960.

KOOIMAN, P. Partial enzymic degradation of *Tamarindus*-amyloid. **Nature**, v. 179, p. 201, 1957.

KOOIMAN, P. The constitution of *Tamarindus* amyloid. **Rec. Trav. Chim. Pays-Bas**, v. 80, p. 849-865, 1961.

KOOIMAN, P. The constitution of the amyloid from seeds of *Anona muricata*. **Phytochemistry**, London, v. 6, p. 1665-1673, 1967.

KULICKE, W. -M.; EIDAM, D.; KATH, F.; KIX, M.; KULL, A. H. Hydrocolloids and Rheology: Regulation of Visco-elastic Characteristics of Waxy Rice Starch in Mixture with galactomannans. **Starch**, v. 48, n. 3, p. 105-114, 1996.

LACHEMI, M.; HOSSAIN, K. M. A.; LAMBROS, V.; NKINAMUBANZI, P. -C.; BOUZOUBAË, N. Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 185-193, 2004.

LAPASIN, R.; PRICL, S. **Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications**. Glasgow, London: Blackie Academic and Professional, Chapman & Hall, 1a. ed., 1995, 620 p.

LE LAY, P.; DELMAS, G. Investigation of the physical network of amorphous amylose by slow calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, l. 1, p. 49-60, 1998.

LEACH, H. W.; MCCOWEN, L. D.; SCHUCH, T. J. Structure of starch granule . I. Swelling and solubility patterns of various starches. **Cereal Chemistry**, v. 36, p. 534-544, 1959.

LII, C. Y.; SHAO, Y. Y.; TSENG, K. H. Gelation mechanism and rheological properties of rice starch. **Cereal chemistry**, v. 72, p. 393-400, 1995.

LIMA, M. M. S.; ONO, L.; REICHER, F.; SIERAKOWSKI, M. R. Natural and sulphated polysaccharides from Caesalpinaceae seeds. **Latin American Applied Research**, Bahía Blanca, v. 26, p. 1-3, 1996.

LIMA, N. N.; REICHER, F.; CORRÊA, J. B. C.; GANTER, J. L. M. S.; SIERAKOWSKI, M. R. Partial structure of a xyloglucan from the seeds of *Hymenaea courbaril* var. *stilbocarpa* (Jatobá). **Ciência e Cultura**, v. 45, n.1, p. 22-26, 1993.

LIN, Y. -P *et al.* Corn dry-milled grit and flour fractions exhibit differences in amylopectin fine structure and gel texture. **Cereal Chemistry**, v.79, n.3, p. 354-358, 2002.

LIU, H.; LELIEVRE, J. A differential scanning calorimetry study of glass and melting transitions in starch suspensions and gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 219, p. 23-32, 1991.

LIU, H.; LELIEVRE, J. A model of starch gelatinisation linking differential scanning calorimetry and birefringence measurements. **Carbohydrate Polymers**, v. 20, p. 1-5, 1993.

LORENZI, H. **Árvores brasileiras: manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. São Paulo: Ed. Plantarum, 1992. p. 155

LUCAS E.F.; SOARES, B.G. e MONTEIRO, E.E.C. **Caracterização de polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. Rio de Janeiro – Ed. E-Papers, 2001, 366p.

MALI, S.; GROSSMANN, V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N. e ZARITZKY, N.E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p. 379-386, 2002.

MARTIN, S.; FREITAS, R. A.; OBAYASHI, E.; SIERAKOWSKI, M. –R. Physico-chemical aspects of galactoxyloglucan from the seeds of *Hymenaea courbaril* and its tetraborate complex. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 287-295, 2003.

MARTIN, S.; FREITAS, R. A.; OBAYASHI, E.; SIERAKOWSKI, M. –R. Physico-chemical aspects of galactoxyloglucan from the seeds of *Hymenaea courbaril* and its tetraborate complex. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 287-295, 2005.

MASTROMARINO, P.; PETRUZZIELLO, R.; MACCHIA, S.; RIETI, S.; NICOLETTI, R.; ORSI, N. Antiviral activity of natural and semisynthetic polysaccharides on the early steps of rubella virus infection. **Journal of antimicrobial chemotherapy**, v. 39, p. 339-345, 1997.

MATHEW, S.; ABRAHAM, E. Studies on the antioxidant activities of Cinnamon (*Cinnamomum verum*) bark extracts, through various in vitro models. **Food Chemistry**, 2007 (IN PRESS)

MATTOS, L. R. S.; MOLIN, D. C. C. Caracterização das argamassas para revestimento externo utilizadas em Belém/PA (Brasil): estudo do comportamento no estado fresco. **Engenharia Civil . UM**. n.15, p. 63-74, 2002.

MCPHERSON, A. E.; JANE, J. Comparison of waxi potato with other root and tuber starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, l. 1, p. 57-70, 1999.

MENDIETA-TABOADA, O.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Análise dinâmico-mecânico: Aplicações em filmes comestíveis (Review). **Química Nova**, v. 31, n. 2, p.384-393, 2008.

MEYER, L. H. **Food Chemistry**. New York: Reinhold Publishing Co., 1960.

MILES, M.J.; MORRIS, V.J. Gelation of Amylose. **Carbohydrate Research**, v. 135, p. 271-281, 1985.

MILLAS, M.; RINAUDO, M. Polieletrólitos. **Instituto de Física e Química de São Paulo – USP**, São Carlos, p. 83, 1991.

MIRANDA, C. R.; ALMEIDA, A. R.; CAMPOS, G. **Utilização de escória de alto forno em cimentação de poços de petróleo**. In: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE CIMENTO. São Paulo/SP, 1999.

MIYAZAKI, S.; SUICHA, F.; KAWASAKI, N.; SHIRAKAWA, M.; YAMATOYA, K.; ATTWOOD, D. Thermally reversible xyloglucan gels as vehicles for rectal drug delivery. **Journal Control Release**, v. 56, p. 75-83, 1998.

MIYAZAKI, S.; SUZUKI, S.; KAWASAKI, N.; SHIRAKAWA, M.; ENDO, K.; TAKAHASHI, A.; ATTWOOD, D. *In situ* gelling xyloglucan formulations for sustained release ocular delivery of pilocarpine hydrochloride. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 229, p. 29-36, 2001.

MIYAZAKI, Y.; YOSHIMURA, K.; YOSHINORI, M.; SAKASHITA, H.; ISHIMARU, K.  
<sup>11</sup> B NMR investigation of the complexation behavior of borate with polysaccharides in aqueous solution. **Polyhedron**, v. 22, p. 909-916, 2003.

MOE, O. A.; MILLER, S. E.; IWEN, M. H. Investigation of the reserve carbohydrates of leguminous seeds. I. Periodate oxidation. **Journal of American Chemical Society**, Washington, v. 69, p. 2621-2625, 1947.

MORRIS, A. D.; GARRET, G. G. A comparative study of the static and fatigue behaviour of plain and steel fibre reinforced mortar in compression and direct tension. **International Journal of Cement Composites and Lightweight Concrete**, v. 3, l. 2, p. 73-91, 1981.

MORRISON, W. R.; TESTER, R. F.; GIDLEY, M. J. Properties of damaged starch granules. II crystallinity, molecular order and gelatinisation of ball-milled starches. **Journal of Cereal Science**, v. 19, p. 209-217, 1994.

MUNHOZ, M. P.; WEBER, F.H.; CHANG, Y. K. Influência de hidrocolóides na textura de gel de amido de milho. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v.24, n.3, p.403-406, 2004.

**NASCIMENTO, C. R.; SAMPAIO, J. A. Estudo reológico da polpa de bauxita.** Anais da I Jornada do Programa de Capacitação Institucional de CETEM/MCT, RJ, 2007.

NASSAR, N. M. A. Cassava improvement :Challenges and impacts. **Journal of Agricultural Science**, v. 145, p. 01-09, 2006.

NASSAR, N. M. A. Cassava: Some considerations on its ecology and improvement. **Journal of Food, Agriculture & Environment**, Helsinke, v. 02, p. 167-173, 2005.

NAVARRO, A.S.; MARTINO, M.N. & ZARITZKY, N.E. Modelling of reological behaviour in starch-lipid systems. **Lebensmittel-Wissenschaft-und-Technolog**, v. 29, n. 7, p. 632 – 639, 1996.

NISHINARI, K.; KOID, S.; OGINO, K. On the temperature dependence of elasticity of thermo-reversible gels. **Journal of Physique**, v. 46, n. 5, p. 793-797, 1985.

NISHINARI, K.; WATASE, M. Effects of polyhidric alcohols on thermal and rheological properties of polysaccharide gels. **Agricultural Biological Chemistry**, v. 51, n. 12, p. 3231-3238, 1987.

NOBLE, O., TARAVEL, F. R. Complex formation between guar D-galacto-D-mannan and borate íon. Thermodynamic data. **Carbohydrate Research**, Oxon, v. 184, p. 236-243, 1988.

NOBLE, O., TARAVEL, F. R. Nuclear magnetic resonance evidence of the guar-borate interaction. **Carbohydrate Research**, Oxon, v. 166, p. 1-11, 1987.

NOBLE, O., TARAVEL, F. R. Rheological properties of galactomannan-based gels. Part 2-Ion crosslinked galactomannan gels. **Carbohydrate Polymers**, Shannon, v. 12, p.279-293, 1990.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemical of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.

PAULY, M.; FREIS, O.; PAULY, G. Galactomannan and xyloglucan: Bio-active polysaccharides. **Allured Cosmetics & Toiletries**, v. 114, p. 65-78, 1999.

PELLICER, J.; DELEGIDO, J.; DOLZ, J.; HERNÁNDEZ, M. J.; HERRÁEZ, M. Influence of shear rate and concentration ratio on viscous synergism. Application to xanthan - locust bean gum – NaCMC mixtures. **Food Science Technology International**, v. 6, p. 415-423, 2000.

PEREIRA, L. B, Caracterização de suspensões e géis de amido de amarantho: efeito da adição de sacarose e NaCl nas propriedades reológicas e térmicas. Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas. UNICAMP, Campinas, SP. **Dissertação de mestrado**, 2004. 167p.

PESCHARD, A.; GOVIN, A.; GROSSEAU, P.; GUILHOT, B.; GUYONNET, R. Effect of polysaccharides on the hydration of cement paste at early ages. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 2153-2158, 2004.

PESCHARD, A.; GOVIN, A.; POURCHEZ, J.; FREDON, E.; BERTRAND, L.; MAXIMILIEN, S.; GUILHOT, B. Effect of polysaccharides on the hydration of cement suspension. **Journal of the European Ceramic Society**, v.26, p.1439-1445, 2006.

PETROBRAS. Disponível em: <http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp>. Acesso em março de 2007.

PEZRON, E.; RICARD, A., LAFUMA, F.; AUDEBERT, R. Reversible gel formation induced by íon complexation. 1. Bórax-galactomannan interactions. **Macromolecules**, Washington, v. 21, p. 1121-1125, 1988.

PEZRON, E.; RICARD, A.; LEIBLER, L. Rheology of galactomannan-borax gels. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 28, p. 2445-2461, 1990.

PIELICHOWSKI, K.; TOMASIK, P.; SIKORA, M. Kinetics of gelatinization of potato Starch studied by non isothermal DSC. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, l. 1-2, p. 49-54, 1998.

PLANK, J. **Applications of biopolymers in construction engineering**. In: Steinbüchel A (Ed) Biopolymers, v. 10. Wiley-VCH, Weinheim, pp 29-95, 2003.

POWER, D. J.; RODD, A. B.; PATERSON, L. BOGER, D. V. Gel transition studies on non ideal polymer networks using small amplitude oscillatory rheometer. **Journal of Rheology**, New York, v. 42, n. 5, p. 1021-1037, 1998.

RAGO, F.; CINCOTTO, M. A. Influência do tipo de cal hidratada na reologia de pastas. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP – BT/PCC/233**. São Paulo: EPUSP, 1999.

RAMKUMAR, D.; VAIDYA, V. R.; BHATTACHARYA, M.; HAKKARAINEN, M.; ALBERTSSON, A. C.; KARLSSON, S. Properties of injection moulded starch/synthetic polymer blends – I. Effect of processing parameters on physical properties. **European Polymer Journal**, v. 32, p. 999-1010, 1996.

RAO, P. S.; SRIVASTAVA, H. C. Tamarind. In: WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N. **Industrial gums: polysaccharides and their derivatives**. San Diego: Academic Press, 1973. p. 369-411.

**RAO. M.A.** Rheological properties of fluid foods. In **M. A. RAO e S. S. H RIZVI (ed.) Engineering properties of foods, p. 1-54, New York, Marcel Dekker, Inc., 1995**

RATNAYAKE, W. S.; JACKSON, D. A new insight into the gelatinization process of native starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 67, p. 511-529, 2007.

REIS, D.; VIAN, B.; DARZENS, D.; ROLAND, C. J. Sequential patterns of intramural digestion of galatxyloglucan in tamarind seedlings. **Planta**, v. 170, p. 60-73, 1987.

RING, S. G.; COLONNA, P.; I' ANSON, K. J.; KALICHEVSKY, M. T.; MILES, M. J.; MORRIS, V. J.; ORFORD, P. D. The gelation and crystallisation of amylopectin. **Carbohydrate Research**, v. 162, p. 277-293, 1987.

RIZZINI, C.T. **Árvores e madeiras úteis do Brasil: manual de dendrologia brasileira**. 2.ed., São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1986, 296p.

ROGER, P.; AXELOS, M.A.V. e COLONNA, P. SEC-MALLS and SANS studies applied to solution behavior of linear  $\alpha$ -glucans. **Macromolecules**, v. 33, p. 2446-2455, 2000.

ROLEE, A.; LeMESTE, M. Effect of moisture content on thermomechanical behavior of concentrated wheat starch – water preparations. **Cereal Chemistry**, v. 76, n. 3, p. 452-458, 1999.

ROSALINA, I.; BHATTACHARYA, M. Dynamic rheological measurements and analysis of starch gels. **Carbohydrate Polymers**, v. 48, p. 191-202, 2002.

ROY, G. L.; LAFERRIERE, A. L.; EDWARDS, J. O. A comparative study of polyol complexes of arsenite, borate and tellurate íons. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, Oxford, v. 4, p. 106-114, 1957.

ROYER, B.; ASSUNÇÃO, R. M. N.; RODRIGUES FILHO, G. Efeito da aplicação de poliestireno sulfonado (PSSNa) como aditivo em argamassas e concretos de cimento Portland CPV32. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15., n. 1, p. 63-67, 2005.

SABBATINI, F. H. **O processo construtivo de edifícios de alvenaria estrutural sílico-calcária**. São Paulo. 1984. 298 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

SAVUR, G. R.; SREENIVASAN, A. Isolation and characterization of tamarins seed (*Tamarindus indica*) polysaccharide. **Journal of Biological Chemistry**, Bethesda, v. 172, p. 501-509, 1948.

SAWADEKER, J. S.; SLONEKER, J. H.; JEANES, A. Quantitative determination of monosaccharides as their alditol acetates by gas liquid chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 37, p. 1602-1605, 1965.

SCHOCH, T. J. Fractionation of starch. **Advanced Carbohydrate Chemistry**, v. 1, p. 247-277, 1945.

SELVENDRAN, R.R.; MARCH, J.F. e RING, S.G. Determination of aldoses and uronic acid content of vegetal fiber. **Analytical Biochemistry**, v. 96, p. 282-292, 1979.

SHAO, C.; MIYAZAKI, Y.; MATSUOKA, S.; YOSHIMURA, K.; SAKASHITA, H. Complexation of borate with cross-linked polysaccharide anion exchanger: <sup>11</sup>B NMR and adsorption properties studies. **Macromolecules**, v. 33, p. 19-25, 2000.

SILVA, D. A.; JOHN, V. M.; RIBEIRO, J. L. D.; ROMAN, H. R. Pore size distribution of hydrated cement pastes modified with polymers. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 1177-1184, 2001.



SINGH, N.; INOUCHI, N.; NISHINARI, K. Structural, thermal and viscoelastic characteristics of starches separated from normal, sugary and waxy maize. **Food hydrocolloids**, v. 20, p. 923-935, 2006.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Processes Engineering**, 2<sup>o</sup>Ed. Michigan State, USA: Freeman Press, East Lansing, 418 p., 1996.

SUDHAKAR, V.; SINGHAL, R. S.; KULKARNI, P. R. Starch-galactomannan interactions: functionality and rheological aspects. **Food Chemistry**, v. 55, l. 3, p. 259-264, 1996.

SUISHA, F.; KAWASAKI, N.; MIYASAKI, S.; AHIRAKAWA, M.; YAMATOYA, K.; SASAKI, M.; ATTWOOD, D. Xyloglucan gels as sustained release vehicles for the intraperitoneal administration of mytomycin C. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 172, p. 27-32, 1998.

TAKAHASHI, A.; SUZUKI, S.; KAWASAKI, N.; KOBO, W.; MIYAZAKI, S.; LOEBENBERG, R.; BACHYNSKY, J. ATTWOOD, D. Percutaneous absorption of non-steroidal anti-inflammatory drugs *in situ* gelling xyloglucan formulations in rats. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 246, p. 179-186, 2002.

TANAKA, K.; TAURA, A.; GE, S. R.; TAKAHARA, A.; KAJIYAMA, T. Molecular dependence of surface dynamic viscoelastic properties for the monodisperse polystyrene film. **Macromolecules**, v. 29, n. 8, p. 3040-3042, 1996.

TANG H.; MITSUNAGA T.; KAWAMURA Y., Molecular arrangement in blocklets and starch granule architecture. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, p.555-560, 2006.

TAYAL, A.; PAI, V. B.; KHAN, S. A. Rheology and microstructural changes during enzymatic degradation of a guar-borax hydrogel. **Macromolecules**, Washington, v. 32, p. 5567-5574, 1999.

TECANTE, A.; DOUBLIER, J. L. Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-K-carrageenan pastes gel. **Carbohydrate Polymers**, v. 40, n. 3, p. 221-231, 1999.

TESTER, R.F.; MORRISON, W. R., Swelling and gelatinization of cereal starches. Effects of amylopectins, amylose and lipids. **Cereal Chemistry**, v.67, n. 6, p.551-557, 1990.

THEBAUDIN, J. Y.; LEFEBURE, A. C.; DOUBLIER, J. L. Rheology of starch pastes from starches of different origins: applications to starch-based sources. **Food Science & Technology** (LWT), v. 31, n.4, p. 354-360, 1998.

THOMAS, N. L.; BIRCHALL, J. D. The retarding action of sugars on cement hydration. **Cement and Concrete Research**. v. 13, p. 830-842, 1983.

VALLES-PÀMIES, B.; BARCLAY, F.; HILL, S. E.; MITCHELL, J. R.; PATERSON, L. A.; BLANSCHARD, J. M. V. The effects of low molecular weight additives on the viscosities of cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 34, n. 1, p.31-38,1997.

VELOSO, H. P.; RANGEL FILHO, A. L. R.; LIMA, J. C. A. **Classificação da vegetação brasileira adaptada a um sistema universal**. IBGE, Rio de Janeiro, 1991.

WANGSAKAN, A.; MCCLEMENTS, D. J., CHINACHOT, P.; DICKINSON, L. C. Two-dimensional rotating-frame overhauser spectroscopy (ROESY) and  $^{13}\text{C}$  NMR study of the interactions between maltodextrin and an anionic surfactant. **Carbohydrate Research**, v. 339, p. 1105-1111, 2004.

WEISSENBERG, K. Rheology of hydrocarbon gels. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, **Mathematical and Physical Sciences**, v. 200, n. 1061, p. 183-188, 1950.

WHISTLER, R. L.; BeMILLER, J. N. **Carbohydrate Chemistry for Food Scientists**. St. Paul: Eagan press, p. 117-151, 1997.

WILLIAMS, D. A.; SAAK, A. W.; JENNINGS, H. M. The influence of mixing on rheology of fresh cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 29, p. 1491-1496, 1999.

WURZBURG, O. B. **Modified starches: properties and uses**. Boca Raton:FL, CRC Press,1986.

WYATT, J. P. Light scattering and the absolute characterization of macromolecules. **Analytica Chimica Acta**, v. 272, p. 1-40, 1993.

XU, Y.; MILADINOV, V.; HANNA, M. A. Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution. **Cereal Chemistry**, v. 81, n. 6, p. 735-740, 2004.

YAMAMURO, H. Property of new polisaccharide derivative as a viscosity agent for self-compacting concrete. **RILEM Proceedings**, PRO, v. 7, p. 449-459, 1999.

YONEYA, T.; ISHIBASHI, K.; HIRONAKA, K.; YAMAMOTO, K. Influence of cross-linked potato starch treated with  $\text{POCl}_3$  on DSC, rheological properties and granule size. **Carbohydrate Polymers**, v. 53, p. 447-457, 2003.

YORK, W. S.; HARVEY, L.; GUILLEN, R.; ALBERSHEIM, P.; DARVILL, A. Structural analysis of tamarind seed xyloglucan oligosaccharides using  $\beta$ -galactosidase digestion and spectroscopic methods. **Carbohydrate Research**, Amsterdam, v. 248, p. 285-301, 1993.

YOSHIMURA, M.; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Effects of konjac-glucomannan on the gelatinization and retrogradation of corn starch as determined by rheology and differential scanning calorimetry. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 44, p. 2970-2976, 1996.

YOSHIMURA, M.; TAKAYA, T.; NISHINARI, K. Rheological studies on mixtures of corn starch and konjac-glucomannan. **Carbohydrate Polymers**, v. 35, p. 71-79, 1998.

YU, L.; CHRISTIE, G. Measurement of thermal transitions using differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, v.46, p.179-184, 2001.

YUAN Y. ZHANG L., DAI, Y.YU, J. Physicochemical properties of starch obtained from *Dioscorea nipponica* Makino comparison with other tuber starches. **Journal of Food Engineering**, v. 82 p. 436–442, 2007.

ZHANG, D. F.; JU, B. Z.; ZHANG, S. F.; HE, L.; YANG, J. Z. The study on dispersing mechanism of starch sulfonate as a water-reducing agent for cement. **Carbohydrate Polymers**, v. 70, p. 363-368, 2007.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. **Starch/Stärke**, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1998.

ZOBEL, H. F.; STEPHEN, A. M. Starch: Structure, Analysis, and Application. In: **Food Polysaccharides and their Applications**. (Ed.) STEPHEN, A. M. (Ed.) New York, p. 19-65, 1995.